
SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

CHARGE

TO

Bindery

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Unter Mitwirkung von

H. Buff, E. Dieffenbach, C. Ettling, F. Knapp, H. Will, F. Zamminer

herausgegeben von

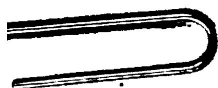
Justus Liebig und Hermann Kopp.

Für 1854.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1855.



Wie für die vorhergehenden Jahresberichte, übernahm auch für den vorliegenden Herr Prof. Buff die Berichterstattung bezüglich der Molecularwirkungen, der Electricität und theilweise des Magnetismus; Herr Prof. Zamminer bezüglich des Diamagnetismus, der Bewegungslehre, der Akustik, der Optik und eines Theils der Wärmelehre; Herr Prof. Will bezüglich eines Theils der Chemie und namentlich der analytischen Chemie; Herr Prof. Ettling bezüglich der Mineralogie; Herr Prof. Dieffenbach bezüglich der chemischen Geologie.

Justus Liebig. Hermann Kopp.

Inhaltsverzeichnifs.

Physik und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	bedeutet :	Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Heidelberg.
Ann. ch. phys.	»	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault, Regnault et Senarmont. — Paris.
Ann. min.	»	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. Pharm.	»	Archiv der Pharmacie, herausgegeben von Wackenroder und Bley. — Hannover.
Arch. ph. nat.	»	Archives des sciences physiques et naturelles. — Genève.
Berl. Acad. Ber.	»	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. géol.	»	Bulletin de la société géologique de France. — Paris.
Chem. Gaz.	»	Chemical Gazette, conducted by Francis. — London.
Chem. Soc. Qu. J.	»	The Quarterly Journal of the Chemical Society of London. — London.
Compt. rend.	»	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	»	Polytechnisches Journal, herausgeg. von J. G. Dingler u. E. M. Dingler. — Stuttgart.
Edinb. Phil. J.	»	The Edinburgh New Philosophical Journal, conducted by Jameson. — Edinburgh.
Jahrb. Miner.	»	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefactenkunde, herausgegeb. von Leonhard u. Bronn. — Stuttgart.
Instit.	»	L'Institut; section des sciences mathematiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.
J. chim. méd.	»	Journal de chimie médicale par Béral, Chevallier, Dumas, Fée, Lassaigne, Payen, Péligot, Pelletan, Pelouze et Robinet. — Paris.
J. pharm.	»	Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Soubeiran, Henry, Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Barreswil, Buignet et Gobley. — Paris.
J. pr. Chem.	»	Journal für practische Chemie, herausgegeben von Erdmann u. Werther. — Leipzig.
N. Jahrb. Pharm.	»	Neues Jahrbuch für Pharmacie, redigirt von Walz u. Winckler. — Speyer.
N. Repert. Pharm.	»	Neues Repertorium für Pharmacie, herausgeg. von Buchner. — München.
Petersb. Acad. Bull.	»	Bulletin de la classe physico-mathématique de l'académie de St. Petersbourg.

Pharm. Centr.	bedeutet :	Chemisch-Pharmaceutisches Centralblatt, redigirt von Knop. — Leipzig.
Pharm. J. Trans.	»	Pharmaceutical Journal and Transactions, edited by Bell. — London.
Phil. Mag.	»	The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Brewster, Taylor, Kane, Francis and Tyndall. — London.
Phil. Trans.	»	Philosophical Transactions of the Royal Society of London. — London.
Pogg. Ann.	»	Annalen der Physik und Chemie, herausgeg. von Poggendorff. — Leipzig.
Sill. Am. J.	»	The American Journal of Science and Arts, conducted by Silliman, Silliman jr. and Dana. — Newhaven.
Vierteljahrsschr. pr. Pharm.	bedeutet :	Vierteljahresschrift für practische Pharmacie, herausgegeben von Wittstein. — München.
Wien. Acad. Ber.	bedeutet :	Sitzungsberichte der mathematisch - naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.
Zeitschr. Pharm.	»	Zeitschrift für Pharmacie, herausgeg. vom deutschen Pharmaceutenverein. — Leipzig.

In diesem Jahresbericht ist Atom- und Aequivalentgewicht als gleichbedeutend angenommen, und folgende Zeichen und Gewichte liegen den Formeln zu Grund:

Aluminium	Al = 13,7	Kobalt	Co = 29,5	Selen	Se = 39,5
Antimon	Sb = 129	Kohlenstoff	C = 6	Silber	Ag = 108,1
Arsen	As = 75	Kupfer	Cu = 31,7	Silicium	Si = 21,3 **)
Baryum	Ba = 68,5	Lanthan	La = 47	Stickstoff	N = 14
Beryllium	Be = 4,7 *)	Lithium	Li = 6,5	Strontium	Sr = 43,8
Blei	Pb = 103,7	Magnesium	Mg = 12	Tantal	Ta = 184
Boron	B = 10,9	Mangan	Mn = 27,6	Tellur	Te = 64,2
Brom	Br = 80	Molybdän	Mo = 46	Terbium	Tb
Cadmium	Cd = 56	Natrium	Na = 23	Thorium	Th = 59,6 †)
Calcium	Ca = 20	Nickel	Ni = 29,6	Titan	Ti = 25
Cerium	Ce = 47	Niobium	Nb	Uran	U = 60
Chlor	Cl = 35,5	Norium	No	Vanadium	V = 68,6
Chrom	Cr = 26,7	Osmium	Os = 99,6	Wasserstoff	H = 1
Didym	D = 48	Palladium	Pd = 53,3	Wismuth	Bi = 208
Eisen	Fe = 28	Phosphor	P = 31	Wolfram	W = 92
Erbium	E	Platin	Pt = 98,7	Yttrium	Y
Fluor	Fl = 19	Quecksilber	Hg = 100	Zink	Zn = 32,6
Gold	Au = 197	Rhodium	Rh = 52,2	Zinn	Sn = 58
Jod	J = 127,1	Ruthenium	Ru = 52,2	Zirkonium	Zr = 22,4 ††)
Iridium	Ir = 99	Sauerstoff	O = 8		
Kalium	K = 39,2	Schwefel	S = 16		

*) Wenn Beryllerde = BeO. — **) Wenn Kieselerde = SiO_3. — †) Wenn Thorerde = ThO. — ††) Wenn Zirkonerde = ZrO.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Physik und physikalische Chemie.

Allgemeines. Sichtbarkeit der Poren.

Eine Abhandlung Keber's (1) über Porosität der Körper ist von Barry (2) auszugsweise und mit eigenen Zusätzen mitgetheilt worden. Die hauptsächliche, namentlich für die Theorie des Lebensprocesses höchst wichtige Thatsache, um die es sich handelt, ist, dafs nach Keber die Poren bei allen Körpern unter dem Mikroscop schon bei 200- bis 300maliger linearer Vergröfserung sichtbar werden, wenn man hinlänglich dünne Schichten den betreffenden Substanzen abzugewinnen weifs. Keber nahm die Poren zuerst an den feinen Stäubchen wahr, welche auf einer sorgfältig gereinigten Glasfläche aus anscheinend reiner Luft sich absetzten; diese Stäubchen sind nichts anderes, als ein äufserst feines Abnutzungsproduct der uns umgebenden Körper. Der gröfsere Theil der Abhandlung verbreitet sich über die Methoden, künstlich von Körpern verschiedenster Art solche feine Theilchen loszulösen und bei trockenem oder feuchtem Zustand derselben die Poren zu beobachten. Auf die Einzelnheiten dieser Methoden gehen wir hier nicht ein, sondern theilen nur noch als Resultate der Messungen Keber's mit, dafs die Porenweite an Eisen und Stahl zwischen $^1/_{2000}$ und $^1/_{3000}$, in Vegetabilien zwischen $^1/_{1000}$ und $^1/_{2000}$, in animalischen Gebilden zwischen $^1/_{800}$ und $^1/_{2000}$ Pariser Linien betrug.

(1) F. Keber, Mikroscopische Untersuchungen über die Porosität der Körper. Mit Zusätzen von M. Barry. Königsberg 1854. — (2) Phil. Mag. [4] VIII, 287 u. 370.

Molecularwirkungen. Tropfenbildung.

Normandy (1) ist durch zahlreiche von ihm gemachte Erfahrungen zur Ueberzeugung gekommen, dafs, um den sphäroïdalen Zustand (die Tropfengestalt) des Wassers in Dampfgefäfsen hervorzubringen, es nicht nothwendig sei, die Gefäfswand vor dem Einbringen der Flüssigkeit zu erhitzen; und dafs das Zerspringen sehr vieler Dampfkessel durch Ueberhitzung, trotzdem dafs sie mit Wasser hinreichend gefüllt waren, erfolgt sei. Diejenigen Kessel, die dem Feuer eine grofse Fläche darbieten, so wie diejenigen, welche mit Siederöhren versehen sind, seien dem Glühendwerden am leichtesten ausgesetzt. Es wäre wichtig, zu wissen, ob die Erfahrungen Normandy's von dem Einflusse des die Kesselwände allmälig überziehenden, die Wärme schlecht leitenden Bodensatzes ganz unabhängig waren.

A. H. Church (2) hat verschiedene, zum Theil neue Versuche mitgetheilt, um darzuthun, dafs Flüssigkeiten in der Tropfengestalt weder auf heifse Metallflächen, noch auf andere Flüssigkeiten, auf deren Oberfläche sie umherrollen, chemisch einwirken. So fand er, dafs eine glühende Silberschale, auf welcher sich ein Tropfen schwach alkalisches Schwefelnatrium befand, rein metallisch blieb, während doch dieselbe Flüssigkeit auf einer weniger heifsen oder auf einer kalten Silberfläche, sobald sie daran adhärirte, einen schwarzen Fleck bildete. — Ein säurehaltiger Aethertropfen rollte auf heifsem Wasser, das man zuvor mit Lackmus gefärbt hatte, ohne dasselbe zu röthen. Ebenso fand er, dafs ein Tropfen Zuckerlösung, dem etwas Schwefelcyankalium beigemischt war, auf einer Eisenchlorid enthaltenden Zuckerlösung herumtanzte, ohne dafs dieselbe roth wurde, so lange, bis endlich beide Flüssigkeiten in einander flossen. Um Tropfen auf die Oberfläche einer mit derselben gleichartigen oder ungleichartigen Flüssigkeit zu bringen, empfiehlt er, diejenige Flüssigkeit, welche die Tropfenform annehmen

(1) Phil. Mag. [4] VII, 283; Arch. ph. nat. XXVI, 60. — (2) Phil. Mag. [4] VII, 275.

soll, aus einem Filter durch einen Trichter von etwa 1 Linie Weite am unteren Ende, und aus höchstens $^1/_2$ Zoll Entfernung von der flüssigen Oberfläche herabfallen zu lassen. Tropfenbildung.

Church erwähnt einen Versuch, welchen er in den Vorlesungen Tyndall's gesehen habe, durch welchen unzweifelhaft bewiesen sei, dafs die glühende Wand eines Metallgefäfses von dem darin befindlichen, nicht adhärirenden Wasser durch einen Zwischenraum getrennt sei. So lange nämlich das Wasser in einer glühenden Schale die Tropfenform beibehielt, war der Durchgang des electrischen Stromes unterbrochen. Die Priorität dieses Versuchs ist mit Unrecht von E. Wartmann (1) in Anspruch genommen worden; denn in der That ist Poggendorff (2) der erste, welcher ihn angestellt hat. Die daraus gezogene Folgerung ist übrigens nicht ganz richtig. Das Wasser in Tropfenform verhält sich hier ganz so wie Quecksilber, wenn es die eingetauchten Metalldrähte nicht benetzt. Die unvollkommenere Berührung veranlafst in beiden Fällen eine sehr bedeutende Vermehrung des Leitungswiderstandes. Der Uebergang der Electricität vom tropfenförmigen Wasser zur glühenden Metallfläche findet wirklich statt, sobald man nur den Tropfen verhältnifsmäfsig zur Empfindlichkeit des Galvanometers von hinlänglicher Gröfse, oder die Triebkraft des Stroms von hinlänglicher Stärke wählt (3).

Graham (4) hat neue Untersuchungen über Endosmose bekannt gemacht, welche sich auf poröse Stoffe, sowohl aus der unorganischen Natur wie auf thierische Membranen erstrecken. Seine Endosmometer waren von der gewöhnlichen Art; ein weiteres Behälter, durch die poröse Scheidewand geschlossen, nach oben in ein engeres, getheiltes Rohr ausgehend; um die Erhebung der Flüssigkeit messen zu Endosmose.

(1) Arch. ph. nat. XXVI, 61. — (2) Pogg. Ann. LII, 539. — (3) Jahresber. f. 1850, 12. — (4) London R. Soc. Proceedings VII, 83; Phil. Mag. [4] VIII, 151; Chem. Gaz. 1854, 276; Arch. ph. nat. XXVII, 37; ausführlich Phil. Trans. f. 1854, 177.

Endosmose. können. Dasselbe wurde mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt und in ein Gefäfs mit Wasser getaucht. Um Ungleichheit des hydrostatischen Drucks zu vermeiden, setzte man in dem äufseren Behälter Wasser in demselben Verhältnisse zu, als die Flüssigkeit in dem Endosmometer stieg. Gewöhnlich war ein Versuch nach fünf Stunden beendigt.

Von unorganischen Scheidewänden benutzte Graham hauptsächlich poröse Thonzellen von der Art, wie sie bei galvanischen Ketten verwendet werden. Er fand die Erhebung ganz unbeträchtlich bei neutralen organischen Stoffen, wie bei Zucker, Alkohol, Harnstoff, Gerbestoff u. s. w.; ebenso bei den Neutralsalzen der Erden und gewöhnlichen Metalle, bei Chlornatrium und Chlorkalium, bei salpeters. Natron und Kali und bei Quecksilberchlorür. Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, schweflige Säure, Citronensäure und Weinsäure zeigten eine stärkere, aber immer noch sehr mäfsige Endosmose. Die Erscheinung war auffallender bei Schwefelsäure, Phosphorsäure und schwefels. Natron, und noch kräftiger bei den sauren und basischen Salzen des Kalis und des Natrons, wie bei zweifach-oxals. Kali, phosphors. Natron, kohlens. Kali und Natron. Es ergab sich, dafs Stoffe von grofser endosmotischer Wirksamkeit sich leichter erheben, wenn sie nur in geringem Verhältnisse vorhanden sind; im Allgemeinen zeigten sie die kräftigste Endosmose, wenn die Lösung nur $^1/_4$ pC. des Salzes enthielt. Dieselben Stoffe, welche in bedeutendem Grade endosmotisch wirkten, waren immer zugleich diejenigen, welche kräftige Verwandtschaften besitzen, vermöge deren sie befähigt wurden, die Substanz der Scheidewand anzugreifen. In der That fand Graham nach Beendigung der Endosmose jedesmal Kalk und Thonerde in der Lösung, und schlofs hieraus, dafs die Corrosion der porösen Scheidewand eine nothwendige Bedingung für das Stattfinden der endosmotischen Bewegung sei.

Auch die thierische Membran ist während der Endosmose stets einer Zersetzung unterworfen, und ihre endos-

motische Wirksamkeit kann sich nach und nach erschöpfen. Endosmose.
Diejenigen Lösungen, welche eine starke Endosmose hervorbringen, sind immer von der Art, dafs sie einen chemischen Einflufs auf die Membran äufsern, während die grofse Masse neutraler organischer Substanzen, sowie der einbasischen und ganz neutralen Metallsalze nur eine geringe Wirksamkeit besitzen, oder sich ganz unthätig verhalten. Graham nimmt an, dafs die chemische Einwirkung auf die Substanz der Membran auf der inneren und äufseren Seite verschieden sein müsse, um die Endosmose hervorbringen zu können. Uebrigens fand er, dafs Stoffe von starker endosmotischer Wirkung bei Anwendung der Membran, gleichwie bei Anwendung einer porösen Thonzelle, dann verhältnifsmäfsig am thätigsten waren, wenn sie sich in geringer Menge in der Lösung befanden.

Graham bildete sich eine Art Membran von grofser endosmotischer Kraft aus einem Baumwollengewebe, getränkt mit flüssigem Eiweifs, das dann bei hinreichender Erwärmung coagulirte.

Die von Graham ausgesprochenen Ansichten über die Ursache der Endosmose hat Lhermite (1) zu widerlegen gesucht. Er selbst vertheidigt die Hypothese, dafs die Endosmose keineswegs das Resultat einer eigenthümlichen Kraft, sondern dasjenige der chemischen Verwandtschaft selbst sei, insofern man die Bedeutung dieses Wortes auf die Benetzbarkeit ausdehne, welche gleichsam der erste Grad der Verwandtschaft sei.

Sobald beide Seiten der porösen Scheidewand von zwei verschiedenartigen, jedoch mischbaren Flüssigkeiten, von welchen die eine eine gröfsere Verwandtschaft als die andere zur Scheidewand besitzt, befeuchtet sind, mufs am Punkte des Zusammentreffens beider Flüssigkeiten ein Austreiben der einen durch die andere und folglich ein Bewegungszustand eintreten. Diese Bewegung würde in dem-

(1) Compt. rend. XXXIX, 1177; Arch. ph. nat. XXVIII, 233; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XLIII, 420.

Endosmose. selben Augenblicke aufhören, da die am stärksten eindringende Flüssigkeit die poröse Scheidewand an allen Punkten ausgefüllt hätte. Allein die endosmotische Kraft der Flüssigkeiten gegen einander, ihr Bestreben, sich zu mischen, ist viel stärker, als die Kraft, womit sie in die feste Scheidewand einzudringen suchen, und aus diesem Grunde dauert die Einwirkung fort.

Um seine Ideen über die Art der wechselseitigen Einwirkung der Flüssigkeiten deutlicher zu machen, beschreibt Lhermite den folgenden Versuch. Man bringe auf den Boden eines Glascylinders Chloroform, darauf eine Lage Wasser, in welchem bekanntlich das Chloroform unlöslich ist; auf das Wasser endlich etwas Aether. Der Aether löst sich langsam im Wasser auf und verschwindet endlich; dabei vermehrt sich der Umfang des Chloroforms, ohne dafs der des Wassers merklich verändert scheint. Fast aller Aether ist also nach und nach durch das Wasser zum Chloroform übergetreten. Dieser Versuch unterscheidet sich von der gewöhnlich sogenannten Endosmose wesentlich nur dadurch, dafs die feste poröse Scheidewand hier durch eine Flüssigkeit, durch Wasser, ersetzt ist. Allein auch diese Analogie suchte Lhermite durch einen abgeänderten Versuch herzustellen. Eine poröse Zelle, deren Wand sich mit Ricinusöl vollgesaugt hatte, füllte er mit Wasser und stellte sie dann in Alkohol. Letzterer ging zum Wasser über, während gerade das Umgekehrte stattfindet, wenn die poröse Wand nicht mit dem Ricinusöl getränkt ist. Die thierischen Membranen, vermöge ihrer Eigenschaft das Wasser aufzusaugen und zugleich dasselbe mit andern Flüssigkeiten zu theilen, übernehmen ganz die Rolle des Ricinusöls in dem zuletzt erwähnten Versuche; sie haben jedoch den Vortheil voraus, dafs sie, zwischen zwei Flüssigkeiten befestigt, von diesen nicht aus ihrer Stellung verdrängt und zerstreut werden können, so wie es mit jener Flüssigkeit geschieht, womit man die Wände der porösen Zelle gedrängt hatte. — Die vorherrschende Richtung der endosmotischen

Bewegung läfst sich sowohl für poröse Gefäfse wie für thierische Membranen vorhersagen, sobald man die Geschwindigkeit kennt, womit verschiedene Flüssigkeiten hindurchfiltriren. Eine Geschwindigkeit, die, wie man weifs, nicht immer im Verhältnisse zur Dünnflüssigkeit steht. Endosmose.

Aus einer Reihe mit grofser Umsicht und Genauigkeit durchgeführter Versuche über Endosmose hatte bekanntlich Jolly (1) die Folgerung gezogen, dafs auflösliche Salze und reines Wasser während ihres wechselseitigen Uebertritts durch eine poröse Wand sich in der Weise gegenseitig austauschen, dafs dem Gewichte des fortgegangenen Salzes (dieses trocken gewogen) das des in entgegengesetzter Richtung bewegten Wassers proportional sei. Dieses Gewicht des übergetretenen Wassers nannte Jolly endosmotisches Aequivalent, und er fand dasselbe abhängig von der Temperatur, von der Natur der porösen Wand, sowie der Art des Salzes, dagegen unabhängig von der Dichtigkeit der Lösung. Diese letzte Folgerung bestritt Ludwig (2), ohne gleichwohl seine entgegengesetzte Ansicht mit genügenden experimentellen Belegen unterstützen zu können. Kürzlich ist A. Fick (3), Prosector in Zürich, im Verlaufe endosmotischer Untersuchungen, wie er sagt, auf eine Thatsache gestofsen, die ein ganz eigenthümliches Licht auf die von Jolly aufgestellte Theorie wirft. Er fand nämlich zu seiner grofsen Verwunderung, dafs allemal 1) wenn das Salz von unten nach oben ging, in derselben Zeit mehr Salz die Scheidewand durchsetzt, als bei der umgekehrten Richtung, und dafs 2) das sogenannte endosmotische Aequivalent um beiläufig eine Einheit gröfser war, wenn die Bewegung des Salzes im Sinne der Schwere geschah. Es liefsen sich, wohl auch unbeschadet der Allgemeinheit des von Jolly gefundenen Gesetzes (nicht Theorie), Ursachen denken, welche diese Resultate herbei-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 16. — (2) Jahresber. f. 1849, 9. — (3) Pogg. Ann. XCII, 333; Instit. 1854, 319.

Endosmose. führten. Um hierüber irgendwie urtheilen zu können, müfste man mit dem von A. Fick eingeschlagenen Versuchsverfahren bekannt sein; insbesondere würde man wissen müssen, wie er es angefangen hat, bei der einen Versuchsreihe, oberhalb der Membran, fortdauernd *reines* Wasser, unterhalb *concentrirte* Salzlösung zu erhalten. Ueber alles diefs läfst der Verfasser den Leser in völliger Dunkelheit. Auch ein bereits anerkannter Physiker, selbst wenn man wüfste, dafs er mit dieser Klasse von Erscheinungen aufs Genaueste vertraut ist, würde in Fällen, wo es sich, wie hier, um die Feststellung wichtiger Erfahrungsgesetze handelt, eine genaue Erörterung seines Verfahrens nicht umgehen können. Wenn nun gleichwohl ein junger Mann, dessen Name hier zum erstenmal in einer physikalischen Zeitschrift erscheint, diese ersten Anforderungen an die Glaubwürdigkeit einer physikalischen Untersuchung, und man mufs hinzufügen, an Billigkeit unberücksichtigt läfst, so mag es zwar immerhin sein, dafs ein eigenthümliches Licht geworfen wird, doch sicherlich trifft es vorläufig nicht das Gesetz der endosmotischen Aequivalente.

Atomenlehre. Krystallisation u. Krystallographie.

Eine allgemeine Ableitung der krystallometrischen Grundgleichungen theilte J. H. T. Müller (1) mit.

Eine Vorrichtung zum Zweck der leichteren Einstellung von Krystallen am Reflexions-Goniometer beschrieb C. G. Williams (2).

Daubrée (3) hat seine Versuche über künstliche Nachbildung krystallisirter Mineralien (4) fortgesetzt. Chlorsilicium wird beim Ueberleiten seines Dampfes über Basen

(1) Wien. Acad. Ber. XII, 515. — (2) Phil. Mag. [4] VIII, 430; vgl. die Bemerkungen von W. H. M. (Miller?) in Phil. Mag. [4] IX, 138. — (3) Compt. rend. XXXIX, 153; Instit. 1853, 241; J. pr. Chem. LXIII, 1; Phil. Mag. [4] IX, 315; Edinb. Phil. J. LVII, 307. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 11; f. 1851, 16.

bei der Rothglühhitze zersetzt, unter Bildung von Chlormetall und Kieselerde, welche ihrerseits sich bald im freien Zustande ausscheidet, bald mit der Base vereinigt. Bei Anwendung von Kalk, Magnesia, Thonerde oder Beryllerde scheidet sich die Kieselerde als *Quarz* krystallisirt aus, und zugleich bilden sich krystallisirte Silicate, bei Anwendung von Kalk *Wollastonit*, bei Anwendung von Magnesia *Chrysolith*, bei Anwendung von Thonerde *Disthen*, bei Anwendung von Kalk und Magnesia *Diopsid*, bei Anwendung von Thonerde und Alkali *Feldspath*, bei Anwendung der entsprechenden Basen in den richtigen Verhältnissen *Willemit*, *Idokras*, *Granat*, *Phenakit*, *Smaragd*, *Euklas*, *Zirkon* und *Turmalin*. Bei der Einwirkung von Chloraluminium an der Stelle von Chlorsilicium auf rothglühenden Kalk erhielt Daubrée *Corund* in Krystallen; bei der Einwirkung auf Magnesia bildete sich zugleich *Spinell*, bei Einwirkung von Chlorzink und Chloraluminium *Gahnit*. Bei Einwirkung von Chlortitan auf Kalk entstanden u. a. Krystalle von Titansäure von der Form des *Brookit*, und bei Einwirkung von Zinnchlorid rhombische Krystalle von *Zinnoxyd* (1). Eisenchlorid bildete bei der Einwirkung auf Kalk Krystalle von *Eisenglanz*, gemeinschaftliche Einwirkung von Eisenchlorid und Chlorzink ergab *Franklinit*. Chlormagnesium ergab bei seiner Einwirkung auf Kalk krystallisirte Magnesia oder *Periklas*; dasselbe Product wurde erhalten durch Zersetzung des Chlormagnesiums mittelst Wasserdampfs, und auf dieselbe Weise wurde aus Chlorzink krystallisirtes *Zinkoxyd* dargestellt. **Krystallisation u. Krystallographie.**

Hausmann (2) hat seine Beiträge zur metallurgischen Krystallkunde fortgesetzt (3); hinsichtlich einiger von ihm

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 11. — (2) Studien des Göttingischen Vereins bergmännischer Freunde VI (besonderer Abdruck unter dem Titel: Beiträge zur Kenntnifs der Eisenhohofen-Schlacken; Göttingen 1854). — (3) Ueber frühere Mittheilungen desselben vgl. Jahresber. f. 1850, 26; f. 1851, 752. 767; f. 1852, 12. Eine vollständige Uebersicht von Hausmann's Abhandlungen über Hüttenproducte findet sich in der vorstehend angezeigten Schrift, S. V u. VI.

Krystallisation u. Krystallographie. beschriebener Schlacken vergl. den Bericht über technische Chemie.

Volger (1) veröffentlichte Untersuchungen über die Volumveränderungen, welche durch die Krystallisation hervorgerufen werden. Er bespricht besonders ausführlich Duvernoy's (2) Versuche und Ansichten über die ausdehnende Wirkung der Krystallisationskraft, und den von Duvernoy (wie wir im Jahresber. f. 1852, S. 6 hervorgehoben) vernachlässigten Unterschied zwischen wesentlicher Ausdehnung durch Annahme eines geringeren specifischen Gewichts und zufälliger Ausdehnung durch die Art, wie die sich bildenden Krystalle sich aneinander lagern und welche Zwischenräume entstehen. Volger selbst vertheidigt die Ansicht, das Bestreben eines Krystalls, zu wachsen, könne mechanischen Effect, Ausdehnung z. B. und Zersprengung von Gefäfsen, bewirken; wachsende Krystalle von Eis können nach seiner Ansicht schwere auf ihnen ruhende Lasten emporheben. — Es hat Schwierigkeiten, sich davon eine klare Vorstellung zu machen, wie ein Krystall durch das Streben zu wachsen mechanischen Effect hervorbringt, da das Wachsen nicht von Innen heraus, sondern durch die Anlagerung fester Substanz von Aufsen geschieht, welche letztere sich erst anlegen kann, wenn ein Widerstand bereits entfernt ist; weniger Schwierigkeit hat es, einzusehen, wie sich Wasser zwischen eine Unterlage und eine darauf ruhende Last hinziehen und durch die Ausdehnung im Moment des Gefrierens die letztere heben kann.

Dimorphismus. Pasteur (3) theilte Untersuchungen mit über den Dimorphismus optisch wirksamer Substanzen. Als dimorph erkannte er das neutrale Ammoniaksalz der gewöhnlichen (rechtsdrehenden) Weinsäure, welches aus der mit Am-

(1) Pogg. Ann. XCIII, 66. 224. — (2) Jahresber. f. 1852, 5. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLII, 418; Compt. rend. XXXIX, 20; Instit. 1854, 246; J. pr. Chem. LXII, 471.

moniak übersättigten Lösung des sauren Salzes in monoklinometrischen Krystallen anschiefst, aus der mit etwas neutralem äpfels. Ammoniak versetzten Lösung hingegen in rhombischen Krystallen, an welchen die Pyramidenflächen tetartoëdrisch auftreten (vgl. den Bericht über organische Chemie); entsprechenden Dimorphismus zeigt auch unter denselben Verhältnissen das neutrale Ammoniaksälz der linksdrehenden Weinsäure. — Nicklès (1) nimmt Anlafs, an seine Versuche und Ansichten über den Einflufs von Beimischungen in den Lösungen auf die Form und die Winkel der sich ausscheidenden Krystalle wiederholt zu erinnern. Auch Sénarmont (2) hat Erfahrungen mitgetheilt über den Einflufs des Lösungsmittels und der Verunreinigungen in demselben auf den Habitus der Krystallformen und in der Beziehung, mit welchen Flächen die Krystalle sich aufgewachsen finden. Er fand, dafs bei Krystallen mit abgerundeten Kanten die Flächen, obgleich eben und spiegelnd, bis um 1° andere Neigung zu einander zeigen können, als an scharfkantig ausgebildeten Krystallen.

Dimorphismus.

Es wurden in den früheren Jahresberichten mehrfach Untersuchungen besprochen (3), welche darauf hinausgingen, Beziehungen zwischen den Krystallformen von Substanzen festzustellen, bei welchen etwas Analoges in der Zusammensetzung ist und die in verschiedenen Systemen krystallisiren; bei diesen Vergleichungen dimorpher oder ähnlich zusammengesetzter Substanzen wurde vorausgesetzt, man dürfe auch mögliche Formen (alle mit den krystallographischen Ableitungsgesetzen verträglichen) einer Substanz mit den wirklich beobachteten einer andern vergleichen.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

(1) Compt. rend. XXXIX, 160; Instit. 1854, 248; vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 27; f. 1850, 24; f. 1853, 9. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLI, 335. — (3) z. B. von Pasteur (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 31. 85), von Nicklès (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 34; f. 1849, 18), von Laurent (Jahresber. f. 1849, 17), von Delafosse (Jahresber. f. 1850, 20), von Ladrey (Jahresber. f. 1852, 14).

Als einer ausführlichen Untersuchung in diesem Sinne haben wir nachträglich einer Abhandlung von Ladrey (1) zu erwähnen, welcher zu der (aus jener bedenklichen Voraussetzung allerdings sich sehr einfach ableitenden) Schlufsfolgerung kommt, dafs die Krystallreihen aller Körper, welche auch die Zusammensetzung derselben sei, sich auf reguläre Formen oder solchen sehr nahe stehende zurückführen lassen.

Ueber den Homöomorphismus rhombisch krystallisirender Mineralien, die zahlreichen Uebereinstimmungen in den Winkeln, welche bei vielen hierher gehörigen Mineralspecies vorkommen, machte Dana (2) Mittheilungen.

Isomorphismus.

Rammelsberg (3) veröffentlichte Untersuchungen über das Verhältnifs, in welchem isomorphe Körper zusammen krystallisiren, und den Einflufs desselben auf die Form der Krystalle. Er löste Salze, die des Zusammenkrystallisirens fähig sind, nach einfachen Verhältnissen der Aequivalentgewichte, liefs die Lösung durch freiwillige Verdunstung fractionirt krystallisiren, und untersuchte die einzelnen Krystallisationen auf ihre Form und ihre Zusammensetzung. — Für die Krystalle, die aus der gemischten Lösung von *schwefels. Magnesia* $MgO, SO_3 + 7 HO$ und *schwefels. Zinkoxyd* $ZnO, SO_3 + 7 HO$ (im Verhältnifs 1 zu 1, oder 1 zu 2, oder 2 zu 1 Aeq. dieser Salze) anschossen und die rhombische Form der einfachen Salze zeigten, fand er, dafs das darin enthaltene Verhältnifs der beiden Salze jederzeit das ursprünglich gewählte war; dieser Fall tritt selten ein, und scheint mit der ziemlich gleichen Löslichkeit der beiden einfachen Salze in Verbindung zu stehen. Aus gemischter Lösung von *schwefels. Magnesia* $MgO, SO_3 + 7 HO$ und *schwefels. Eisenoxydul* $FeO, SO_3 + 7 HO$ schieden sich bei den ersten Krystallisationen Krystalle von der

(1) Thèses de chimie et de physique; Paris 1852. — (2) Sill. Am. J. [2] XVIII, 35. — (3) Pogg. Ann. XCI, 321; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 70; Pharm. Centr. 1854, 421; Instit. 1854, 214.

Form des Eisenvitriols (doch eigenthümlich verzerrt), später Krystalle von der Form des Magnesiasalzes aus. Rammelsberg zieht aus den Analysen derselben den Schlufs, dafs die isomorphen Mischungen der schwefels. Salze von Eisenoxydul und Magnesia in der Form des Eisensalzes krystallisiren, wenn in ihnen mehr Eisensalz als Magnesiasalz oder gegen 1 Aeq. Eisensalz höchstens 2 bis 3 Aeq. Magnesiasalz enthalten sind; die in der Form des Magnesiasalzes anschiefsenden Krystalle enthalten wenigstens 4 Aeq. dieses Salzes gegen 1 Aeq. des Eisensalzes. — Ganz dasselbe ergab sich, wenn an der Stelle der schwefels. Magnesia *schwefels. Zinkoxyd* mit *schwefels. Eisenoxydul* gemischt war. — Aus einer Lösung gleicher Aequivalente *schwefels. Manganoxydul* MnO, SO_3 + 5 HO und *schwefels. Eisenoxydul* FeO, SO_3 + 7 HO scheiden sich bei den ersten Krystallisationen blaugrüne Krystalle von der Form des Eisenvitriols und der Zusammensetzung RO, SO_3 + 7 HO ab, zuletzt blafsrothe Krystalle von anderer (wohl rhombischer) Form und der Zusammensetzung RO, SO_3 + 4 HO. Nach Rammelsberg haben die Mischungen der schwefels. Salze von Eisenoxydul und Manganoxydul die monoklinometrische Form und einen Gehalt an 7 Aeq. Wasser, wenn sie mehrere Aeq. Eisensalz gegen 1 Aeq. Mangansalz, oder 1 Aeq. Eisensalz gegen höchstens 3 Aeq. Mangansalz enthalten; besitzen sie rhombische Form und einen Gehalt an 4 Aeq. Wasser, so enthalten sie wenigstens 20 Aeq. Mangansalz gegen 1 Aeq. Eisensalz. — Aus einer Lösung gleicher Aequivalentgewichte *schwefels. Manganoxydul* MnO, SO_3 + 5 HO und *schwefels. Magnesia* MgO, SO_3 + 7 HO schieden sich zuerst farblose Krystalle von rhombischer Form (der des Magnesiasalzes) aus, später röthliche von monoklinometrischer Form (der des Eisenvitriols); in der ersteren Form ergaben die Krystalle einen gröfseren Gehalt (nach Aequivalenten) an Magnesiasalz, als an Mangansalz, in der letzteren Form das Umgekehrte. Ganz Entsprechendes ergaben die Krystalle aus einer Lösung gleicher Aequi-

Isomorphismus.

Isomorphismus. valente von *schwefels. Manganoxydul* MnO, $SO_3 + 5$ HO und *schwefels. Zinkoxyd* ZnO, $SO_3 + 7$ HO. — Die Krystalle aus einer Lösung gleicher Aequivalente von *schwefels. Kupferoxyd* CuO, $SO_3 + 5$ HO und *schwefels. Manganoxydul* MnO, $SO_3 + 5$ HO zeigten alle die triklinometrische Form der einfachen Salze, enthielten dieselben aber nicht in dem ursprünglich gewählten Verhältnifs, sondern anfangs das Kupfersalz, zuletzt das Mangansalz in gröfserer Menge. — Aus einer Lösung gleicher Aequivalente *schwefels. Kupferoxyd* CuO, $SO_3 + 5$ HO und *schwefels. Magnesia* MgO, $SO_3 + 7$ HO schieden sich von Anfang an Krystalle von zweierlei Form aus, dunkelblaue triklinometrische von der Form des Kupfervitriols (mit 5 Aeq. Wasser) und hellblaue monoklinometrische von der Form des Eisenvitriols (mit 7 Aeq. Wasser); in den ersteren waren mindestens 7 Aeq. Kupfersalz auf 1 Aeq. Magnesiasalz, in den letzteren gleiche Aequivalentgewichte der beiden Salze oder das Magnesiasalz in überwiegender Menge enthalten. Ganz ähnlich verhielten sich die isomorphen Mischungen von *schwefels. Kupferoxyd* und *schwefels. Zinkoxyd*; die Kupfervitriolform bedingt mindestens 5 Aeq. Kupfersalz gegen 1 Aeq. Zinksalz. — Die Untersuchung der Krystalle, welche aus der Lösung von *schwefels. Kupferoxyd* CuO, $SO_3 + 5$ HO und *schwefels. Eisenoxydul* FeO, $SO_3 + 7$ HO anschossen, ergab, dafs dieselben im Allgemeinen die monoklinometrische Form des Eisenvitriols und einen Gehalt an 7 Aeq. Wasser besitzen, und erst bei grofsem Ueberschufs des Kupfersalzes (18 Aeq. desselben gegen 1 Aeq. Eisensalz) die triklinometrische Form des Kupfervitriols und Gehalt an 5 Aeq. Wasser. — Aus der Lösung äquivalenter Mengen von *schwefels. Thonerde-Kali* und *schwefels. Chromoxyd-Kali* krystallisirten Octaëder; die ersten Krystallisationen waren reicher an Thonerde-Alaun, entsprechend dem, dafs dieser in Wasser schwerer löslich ist als der Chrom-Alaun. — Die aus einer Lösung gleicher Aequivalente *salpeters. Baryt* und *salpeters. Bleioxyd* sich ausscheidenden Krystalle waren stets

Octaëder mit Flächen des Würfels; in den zuerst anschiefsenden Krystallen herrschte das schwerer lösliche (1) Barytsalz vor. Auch bei den aus einer Lösung gleicher Aequivalente *schwefels. Kali* und *chroms. Kali* sich bildenden Krystallen (von der gemeinsamen Form der einzelnen Salze) zeigten die zuerst anschiefsenden vorherrschenden Gehalt an dem schwerer löslichen schwefels. Salz. Isomorphismus.

Verwandte Untersuchungen über die Isomorphie der Vitriole theilte Weltzien (2) mit, welcher untersuchte, wieviel *schwefels. Zinkoxyd, Eisen- oder Nickeloxydul* dem *schwefels. Kupferoxyd* sich beimischen kann, so dafs noch Krystalle von der Form des Kupfervitriols entstehen, und wieviel schwefels. Kupferoxyd umgekehrt in monoklinometrisch krystallisirenden Mischungen mit den ersteren Salzen enthalten sein kann. Er fand, dafs bei Beibehaltung der Form des Kupfervitriols die Krystalle auf 1 Aeq. Nickeloxydul wenigstens 23, auf 1 Aeq. Zinkoxyd wenigstens 13, auf 1 Aeq. Eisenoxydul wenigstens 8 Aeq. Kupferoxyd enthalten. Auch in Mischungen von schwefels. Kupferoxyd und schwefels. Manganoxydul von der Form des Kupfervitriols betrug die Menge des Manganoxyduls nur wenig (höchstens etwa $^1/_{12}$) im Vergleich zu der des Kupferoxyds. Bei Krystallen von der anderen Form betrug die Menge Nickeloxydul, Zinkoxyd oder Eisenoxydul, die sich darin neben Kupferoxyd befand, stets viel mehr, als bei solchen von der Form des

(1) Rammelsberg betrachtet die Angaben von Karsten (wonach 1 Th. salpeters. Bleioxyd sich bei 17°,5 in 1,99 Wasser löst) und von Kopp (bei 22°,3 in 1,71, bei 24°,7 in 1,59 Wasser) als offenbar unrichtig, gegenüber Mitscherlich's Angabe, dafs 1 Th. salpeters. Bleioxyd in $7^1/_2$ Th. kalten Wassers (ohne genauere Temperaturangabe) löslich sei, schon defshalb, weil erstere nach seiner Ansicht eine geringere Löslichkeit bei höherer Temperatur voraussetzen. Das ist indessen gar nicht der Fall; auch werden die Resultate von Karsten und Kopp durch Kremers' Bestimmungen (vgl. den Bericht über anorganische Chemie bei Wasser) bestätigt. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCI, 293; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 865; J. pr. Chem. LXIII, 444.

Isomorphismus.

Kupfervitriols; für den Uebergang aus letzterer Form in erstere zeigte der Gehalt des gemischten Vitriols an Nickeloxydul einen Sprung von 1,2 pC. auf 18,3, der Gehalt an Zinkoxyd einen Sprung von 2,3 pC. auf 18,9, der Gehalt an Eisenoxydul einen Sprung von 2,8 pC. auf 11,9. Es gelang nicht, gemischte Vitriole in irgend einer der beiden Formen zu erhalten, deren Nickel-, Zink- oder Eisengehalte zwischen die angegebenen Procentgehalte fielen. Beim Umkrystallisiren erleiden die gemischten Vitriole Aenderung der Zusammensetzung.

Alth (1) hat Beiträge mitgetheilt zur Frage über den Isomorphismus homologer Verbindungen. Sie betreffen dem Alaun entsprechende Verbindungen, welche s. g. zusammengesetzte Ammoniake in sich enthalten, und die Kupfersalze mehrerer Säuren $C_nH_nO_4$; die Krystallformen wurden durch Schabus (2) bestimmt. — Alth erinnert zuerst an die früheren Angaben über Isomorphismus der aus zusammengesetzten Ammoniaken entstehenden Platinchlorid-Doppelsalze unter sich und mit Ammonium-Platinchlorid, die Beobachtung, dafs Chinin in Alaunen das Alkali ohne Formänderung vertreten könne, und die Behauptung, dafs butters. und essigs. Kupferoxyd isomorph seien. Alth erhielt *schwefels. Thonerde-Methylamin* (Al_2O_3, 3 SO_3 + C_2NH_5, HO, SO_3 + 24 HO) in den regulären Formen des gewöhnlichen Alauns; er theilt Versuche von Stenner und Kanmer mit, wonach auch das entsprechende *schwefels. Thonerde-Aethylamin* (welches sich bei 25° in der 6,89fachen Menge Wasser löst) in diesen Formen erhalten werden kann, und er selbst fand noch dasselbe für *schwefels. Thonerde-Amylamin*. — *Propions. Kupferoxyd* ergab die Zusammensetzung CuO, $C_6H_5O_3$ + HO und monoklinometrische

(1) Wien. Acad. Ber. XII, 664; Ann. Ch. Pharm. XCI, 174; J. pr. Chem. LXIII, 145; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLIII, 117. — (2) Ausführlich finden sich diese krystallographischen Untersuchungen in: Bestimmung der Krystallgestalten in chemischen Laboratorien erzeugter Producte, von J. Schabus; Wien 1855.

Krystallform (Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1,1435 : 1 : 1,010, Winkel der beiden letzteren Axen = 85°38′; ∞ P : ∞ P = 82°9′; 0 P : ∞ P = 86°43′). *Butters. Kupferoxyd* ergab die Zusammensetzung CuO, $C_8H_7O_3$ + HO und triklinometrische Krystallform, hinsichtlich deren näherer Beschreibung wir auf die Abhandlung verweisen müssen. *Valerians. Kupferoxyd* ergab die Zusammensetzung CuO, $C_{10}H_9O_3$ + HO und monoklinometrische Krystallform (unter den Nebenaxen ist die Klinodiagonale die gröfsere; ∞ P : ∞ P = 115°30′; 0 P : ∞ P = 73°31′). Alth ist hiernach und mit Erinnerung an das essigs. Kupferoxyd der Ansicht, dafs nicht alle homologen Verbindungen isomorph sind, sofern selbst bei den in demselben Systeme krystallisirenden Kupfersalzen der Säuren $C_nH_nO_4$ die Winkel zu sehr verschieden sind, als dafs man Isomorphismus anzunehmen berechtigt wäre. Isomorphismus.

Nicklès (1) spricht sich dafür aus, dafs der Isomorphismus homologer Verbindungen defsungeachtet als ein allgemein gültiger Satz anzuerkennen sei. Unter Berufung auf seine früheren Untersuchungen (2) ist er der Ansicht, die durch Gährung der Weinsäure gebildete Propionsäure (s. g. Pseudoessigsäure) könne wesentlich verschieden sein von der bei Einwirkung von Kali auf Cyanäthyl entstehenden Propionsäure und anders krystallisirende Salze bilden, und es können überhaupt isomere Säuren $C_nH_nO_4$ existiren. Er hält es für einen Widerspruch, den Isomorphismus homologer Verbindungen in Einem Fall anzuerkennen und in einem anderen zu bestreiten.

Für Verbindungen von sehr ungleichem Grad der Zusammensetzung dürfte indefs noch etwas anderes zu beachten sein, auf was H. Kopp vor längerer Zeit (3) aufmerksam gemacht hat. S. g. Isomorphismus von Verbindungen

(1) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 118. — (2) Jahresber. f. 1849, 18 ff. — (3) Pogg. Ann. LIII, 458 ff.

mit ähnlicher atomistischer Constitution beweist nicht immer, dafs die sich entsprechenden (in beiden Verbindungen verschiedenen) Bestandtheile als isomorph, d. h. als gleichen Einflufs auf die Krystallform ausübend, zu betrachten sind, sondern bei ganz verschieden wirkendem Einflufs derselben kann doch die Krystallform gleich sein, wenn der Einflufs des in beiden Verbindungen gemeinsam Vorhandenen überwiegt. Körper, welche ähnlich zusammengesetzte einfachere Verbindungen von ungleicher Krystallform bilden, können in ähnlich zusammengesetzte complicirtere von gleicher Krystallform eingehen; im letzteren Fall ist wohl der überwiegende Einflufs der gemeinschaftlichen Bestandtheile als das die gleiche Krystallform Bedingende zu betrachten. Isomorphismus von complicirten Verbindungen homologer Substanzen beweist also noch nicht einmal, dafs auch die einfacheren Verbindungen derselben isomorph sind; um so weniger den Isomorphismus der Glieder einer andern Reihe homologer Substanzen.

Beziehungen zwischen Krystallform und Härte.

Grailich und Pekárek (1) haben ein ähnliches Instrument, wie es Seebeck und Franz (2) benutzten, construirt und mit wesentlichen Verbesserungen zur Erzielung genauer Resultate versehen, um die Härte der verschiedenen Flächen eines Krystalls und derselben Fläche in verschiedenen Richtungen zu untersuchen. Das Princip des Instruments beruht auch hier darauf, das Minimum des Gewichts zu suchen, unter welchem eine Spitze eine darunter weggleitende Krystallfläche noch deutlich ritzt; hinsichtlich der Ausführung müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen. Grailich und Pekárek theilen nur die Resultate mit, welche sie mittelst dieses von ihnen als *Sklerometer* bezeichneten Instruments an dem Kalkspath erhielten; die härtesten Flächen an diesem Mineral zeigt ∞ R, die weichsten R.

(1) Wien. Acad. Ber. XIII, 410. — (2) Jahresber. f. 1850, 696.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung, spec. Gew., Siedepunkt u. a.

Groshans (1) hat die Resultate seiner in früheren Jahresberichten (2) besprochenen Untersuchungen über einige physikalische Eigenschaften der Körper und die Beziehungen derselben zur Zusammensetzung zusammengestellt und zu erweitern gesucht. — Die Dampfdichtigkeiten d und d_1 zweier Körper A und B von gleicher Condensation im Dampfzustand, den Atomgewichten a und a_1 und den Siedepunkten e und e_1 stehen nach ihm in dem Verhältnifs $d : d_1 = \frac{a}{273 + e} : \frac{a_1}{273 + e_1}$. — Die Dichtigkeiten d und d_1 zweier Verbindungen $p\,C + q\,H + r\,O$ und $p_1\,C + q_1\,H + r_1\,O$ stehen nach ihm oft in dem Verhältnifs $p + q + r : p_1 + q_1 + r_1$, und er macht einige Gruppen von Verbindungen namhaft, für deren Glieder dieses stattfinde. — *Expansion* nennt er das Verhältnifs der Dichtigkeiten eines Körpers im flüssigen und im dampfförmigen Zustand, beide genommen bei dem Siedepunkt und unter $0^m,76$ Druck. Die relative Expansion könne durch die *reducirten Volume* vorgestellt und gemessen werden; reducirtes Volum eines bei e^0 siedenden Körpers nennt er das Atomvolum dieses Körpers im flüssigen Zustand bei e^0, multiplicirt mit $\frac{273}{273 + e}$. Für zwei Körper A und B, die im Dampfzustand dieselbe Condensation zeigen, stehen die reducirten Volume von A und B im umgekehrten Verhältnisse der Expansionen, und die Expansionen seien gleich, wenn die reducirten Volume von A und B es sind. Es gebe Gruppen organischer Verbindungen $p\,C + q\,H + r\,O$, wo die Dichtigkeiten, die Expansionen und die atomistischen Zusammensetzungen durch die Formel $\frac{d}{d_1} = \frac{exp}{exp_1} \times \frac{p + q + r}{p_1 + q_1 + r_1}$ verknüpft seien; Körper, auf welche diese Formel anwendbar sei, bezeichnet er als zu

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsband IV, 468. — (2) Jahresber. f. 1849, 39; f. 1850, 56; f. 1851, 22; f. 1853, 75.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung, spec. Gew., Siedepunkt u. a.

demselben Expansionssystem gehörig. — Als Folgerungen dieser Sätze leitet Groshans ab, dafs bei zwei zu demselben Expansionssystem gehörigen Körpern sich die Dichtigkeiten im flüssigen Zustand bei den Siedepunkten verhalten wie die Quadrate der Expansionen, multiplicirt mit dem Verhältnifs der Atommengen $\left(\frac{D}{D_1} = \frac{exp^2}{exp_1^2} \times \frac{p + q + r}{p_1 + q_1 + r_1}\right)$; und dafs man für alle solche Körper eine constante Zahl als Quotienten erhalte, wenn man das Quadrat des um 273 vergröfserten Siedepunkts multiplicire mit der Dichtigkeit im flüssigen Zustande bei e^0 und mit der Anzahl Atome, darauf das Product durch das Quadrat des Atomgewichts dividire $\left(\frac{(m + e)^2 D (p + q + r)}{a^2} = \frac{(m + e_1)^2 D_1 (p_1 \quad {}_1 + r_1)}{a_1^2}\right.$, wo $m = 273\big)$. Er findet es zulässig, den Einflufs der Anzahl Atome $p + q + r$ und welche Anzahlen anderer elementarer Atome in anderen Verbindungen noch auftreten mögen, als die Einer Gröfse zu betrachten, die er unter dem Namen des *Sied-Aequivalents* in die obigen Formeln einführt. Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff haben für jedes Atom ein gleiches Sied-Aequivalent, und dieses nimmt Groshans als Einheit; andere Elemente haben ein gröfseres; bei Verbindungen sei diese Gröfse gleich der Summe der Sied-Aequivalente der constituirenden Atome. Die Bestimmung der Sied-Aequivalente anderer Elemente aus den Eigenschaften ihrer Verbindungen werde erleichtert durch die Einführung eines andern neuen Begriffs, der *Deviation*, worunter er »eine gewisse durch Zahlen ausdrückbare Modification der Dampfdichtigkeit« versteht; bei einzelnen Substanzen betrachtet er die Dampfdichtigkeit als das $x$fache, für andere als das $x_1$fache von dem Sied-Aequivalent, und diese Zahlen x und x_1, welche abweichende Verhältnisse zwischen Dampfdichtigkeiten und Sied-Aequivalenten andeuten, sind die Deviationen. Bei zwei zu demselben Expansionssystem gehörigen Körpern stehen die Deviationen in demselben Verhältnifs wie die Expansionen,

und die Multiplication des reducirten Volums mit der Deviation ergebe dasselbe Product. Für einzelne Elemente und nähere Bestandtheile von Verbindungen nimmt er an, sie übertragen die ihnen eigenthümliche Deviation auch auf die Verbindungen, in die sie eingehen, und jene Körper nennt er active; passive nennt er solche, deren Deviation sich nicht auf die Verbindungen, in welche dieselben eingehen, überträgt. Unter bestimmten Voraussetzungen über die Deviationen sucht nun Groshans aus den Siedepunkten von Verbindungen das Sied-Aequivalent eines darin enthaltenen Bestandtheils abzuleiten, und da er dieses für mehrere unzerlegte Körper (z. B. Chlor, Brom, Jod) viel gröfser findet, als z. B. für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so hält er es für wahrscheinlich, jene Körper möchten zusammengesetzt sein und ihre Sied-Aequivalente identisch mit den Mengen der einfachen Atome, die in ihre Zusammensetzung eingehen. — Bezüglich der weitern Ausführung dieser Gedanken, von denen wir hier nur eine sehr verkleinerte Skizze zu entwerfen suchen können, und der Versuche, diese Ansichten zu rechtfertigen, müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung, spec. Gew., Siedepunkt u. s.

H. Kopp (1) hat die Resultate seiner Versuche über das spec. Gewicht, den Siedepunkt und die Ausdehnung mehrerer Flüssigkeiten (2) dazu benutzt, seine früher (3) ausgesprochenen Ansichten über das Statthaben von Regelmäfsigkeiten in den specifischen Volumen (Atomvolumen; den durch äquivalente Gewichtsmengen erfüllten Räumen) flüssiger Verbindungen zu prüfen. Die aus jenen Versuchen für Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sich ergebenden spec. Volume sind (die Formeln sind für eine Condensation im Dampfzustand auf 4 Volume geschrieben) :

(1) Ann. Ch. Pharm. XCII, 1 ; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 116 ; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 353 ; Arch. ph. nat. XXVIII, 200. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 65. — (3) Ann. Ch Pharm. XLI, 79. 169 ; XLVI, 215 ; L, 71.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung, spec. Gew., Siedepunkt u. a.

Substanz	Formel	Aeq. Gew.	Spec. Gew. bei 0°	Siedep. bei 760mm	Spec. Vol. bei 0°	Spec. Vol. bei d.Siedep.
Wasser . .	H_2O_2	18	1,0000	100°	18,00	18,77
Holzgeist . .	$C_2H_4O_2$	32	0,8180	65 ,5	39,12	42,34
Weingeist . .	$C_4H_6O_2$	46	0,8095	78 ,4	56,83	62,22
Amylalkohol .	$C_{10}H_{12}O_2$	88	0,8253	131 ,1	106,63	123,28
Aether . . .	$C_8H_{10}O_2$	74	0,7366	34 ,9	100,47	106,20
Aldehyd . .	$C_4H_4O_2$	44	0,8009	20 ,8	54,94	56,87
Aceton . . .	$C_6H_6O_2$	58	0,8144	56 ,3	71,22	77,36
Ameisensäure	$C_2H_2O_4$	46	1,2227	105 ,3	37,62	41,83
Essigsäure .	$C_4H_4O_4$	60	1,0800	117 ,3	55,55	63,45
Buttersäure .	$C_8H_8O_4$	88	0,9886	157 ,0	89,01	106,74
Ameisens. Methyl	$C_4H_4O_4$	60	0,9984	33 ,4	60,10	63,14
Ameisens. Aethyl	$C_6H_6O_4$	74	0,9447	54 ,9	78,33	84,74
Essigs. Methyl	$C_6H_6O_4$	74	0,9562	56 ,3	77,39	83,87
Essigs. Aethyl	$C_8H_8O_4$	88	0,9105	74 ,3	96,65	107,44
Butters. Methyl	$C_{10}H_{10}O_4$	102	0,9210	95 ,9	110,75	126,26
Butters. Aethyl	$C_{12}H_{12}O_4$	116	0,9041	114 ,8	128,30	149,73
Valerians. Methyl	$C_{12}H_{12}O_4$	116	0,9015	116 ,2	128,66	149,58
Benzol . . ,	$C_{12}H_6$	78	0,8991	80 ,4	86,75	96,04

Durch die Vergleichung der specifischen Volume analoger Verbindungen, die in ihrer atomistischen Zusammensetzung um n C_2H_2 verschieden sind, zeigt Kopp, dafs hier allerdings gleicher Zusammensetzungsdifferenz dieselbe Differenz der specifischen Volume entspricht (letztere bei den Siedepunkten genommen). 25 Paare solcher Verbindungen, die sich aus den oben angeführten Substanzen (den Alkoholen, den Aetherarten $C_nH_nO_4$, den Säuren $C_nH_nO_4$) combiniren lassen, ergaben die der Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 entsprechende Differenz der specifischen Volume nahezu constant, = 22. Als die Ursache der sich noch zeigenden kleinen Abweichungen von dieser oder einer nahe kommenden Zahl betrachtet Kopp die Unsicherheit in der Bestimmung des spec. Volums einer Flüssigkeit für den Siedepunkt, welche daraus hervorgeht, dafs diese Gröfse von der Ermittelung vieler Eigenschaften — aufser dem Aequivalentgewicht nämlich des spec. Gewichts, des Siedepunkts und der Ausdehnung — abhängig ist, und eine Ungenauigkeit in der Bestimmung nur Einer dieser Eigenschaften ihren Einflufs auf das Endresultat, das spec. Volum, wirft. — Er zeigt weiter, dafs Flüssigkeiten von glei-

Beziehungen zwischen Zusammensetzung, spec. Gew., Siedepunkt u. a.

cher empirischer Formel aber ungleicher rationeller Constitution bei ihren Siedepunkten gleiche spec. Volume haben, und dafs äquivalente Gewichtsmengen Sauerstoff und Wasserstoff sich in flüssigen Verbindungen ohne erhebliche Volumänderung vertreten können. Er giebt zum Beweis dafür eine Anzahl Zusammenstellungen der für den Siedepunkt gültigen spec. Volume (unter welchen er das der der wasserfreien Essigsäure als Resultat neuerer Untersuchungen anführt), wie z. B.

Holzgeist	$C_2H_4O_2$	42,3	Butylalkohol	$C_8H_{10}O_2$	?
Ameisensäure	$C_2H_2O_4$	41,8	Aether	$C_8H_{10}O_2$	106,2
			Methylpropyläther	$C_8H_{10}O_2$	?
Weingeist	$C_4H_6O_2$	62,2	Buttersäure	$C_8H_8O_4$	106,7
Methyläther	$C_4H_6O_2$	?	Essigs. Aethyl	$C_8H_8O_4$	107,4
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	63,5	Propions. Methyl	$C_8H_8O_4$	?
Ameisens. Methyl	$C_4H_4O_4$	63,1	Wasserfr. Essigsäure	$C_8H_6O_6$	109,9

Für mehrere der in die Zusammenstellungen aufgenommenen Flüssigkeiten, deren spec. Volum noch nicht für den Siedepunkt bestimmt ist, führt er den Beweis, dafs sie und die anderen zu Einer Gruppe mit ihnen vereinigten Flüssigkeiten sehr annähernd gleiche specifische Volume bei gleichweit von den Siedepunkten abstehenden Temperaturen haben, hebt indefs hervor, dafs eine Vergleichung der spec. Volume streng genommen nur bei Temperaturen von gleicher Spannkraft der Dämpfe, z. B. bei den Siedepunkten zulässig ist.

Das spec. Volum einer Verbindung $C_xH_yO_z$ nur aus der empirischen Formel, ohne Rücksicht auf die rationelle Constitution abzuleiten, gelang Kopp nicht. Nach dem, was früher über die spec. Gewichte und spec. Volume der Flüssigkeiten bekannt war, schien es, als ob das spec. Volum einer solchen Verbindung für den Siedepunkt derselben sich durch den Ausdruck $xc + yh + zo$ darstellen lasse, wo c, h und o die spec. Volume bedeuten, mit welchen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in Verbindungen bei den Siedepunkten derselben enthalten sind. Kopp

Beziehungen zwischen Zusammensetzung, spec. Gew., Siedepunkt u. s.

zeigt, dafs diese Formel nicht statthaft ist, sofern nach ihr das spec. Volum von $C_8H_8O_4$ (essigs. Aethyl oder Buttersäure) das Doppelte von dem von $C_4H_4O_2$ (Aldehyd), das spec. Volum von $C_{12}H_{12}O_4$ (butters. Aethyl oder valerians. Methyl) das Doppelte von dem von $C_6H_6O_2$ (Aceton), die Summe der spec. Volume von $C_4H_4O_2$ (Aldehyd) und $C_6H_6O_2$ (Aceton) gleich dem spec. Volum von $C_{10}H_{10}O_4$ (butters. Methyl) sein müfste, was mit den oben angeführten Beobachtungsresultaten nicht übereinstimmt; er zeigt weiter, dafs sich aus den spec. Volumen verschiedener Substanzen für c, h und o in jenem Ausdruck sehr verschiedene Werthe ergeben. Die Formel spec. Vol. = Const + x c + y h + z o — welche der Form nach einen Ausdruck für die spec. Volume der Verbindungen in allen Aggregatzuständen abgeben könnte, sofern die Constante C für die gasförmigen Verbindungen überwiegend grofs gegen den Werth der anderen Glieder, für die flüssigen bestimmbar, für die festen Körper sehr klein zu setzen wäre — ist gleichfalls unzureichend, die spec. Volume aller genauer untersuchten Flüssigkeiten genügend auszudrücken, wenn für Const., c, h und o unveränderliche Werthe angenommen werden sollen. — Kopp findet, dafs eine Vorausbestimmung des spec. Volums einer Verbindung aus der empirischen Formel derselben zwar noch nicht möglich ist, wohl aber für die von ihm untersuchten Verbindungen aus den rationellen Formeln derselben, wenn man bezüglich der letzteren Gerhardt's Ansichten (1) zu Grunde legt. Unter den Annahmen, dafs 2 At. Sauerstoff im Wasser den Raum 6,2 erfüllen, 1 At. Wasserstoff den Raum 6,3, dem Zutreten von C_2H_2 eine Vergröfserung der Raumerfüllung um etwa 22 entspreche, und ein Radical $C_nH_{n-1}O_2$ denselben Raum erfülle wie ein Radical C_nH_{n+1} — berechnen sich die spec. Volume sämmtlicher von Kopp un-

(1) Jahresber. f. 1852, 431 f.

tersuchter Flüssigkeiten für die Siedepunkte derselben in genügender Uebereinstimmung mit den Beobachtungsresultaten; z. B. Beziehungen zwischen Zusammensetzung, spec. Gew., Siedepunkt u. a.

Wasser	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	6,3 6,3	6,2	=	18,8	Ameisensäure	$\left.\begin{matrix}H\\C_2HO_2\end{matrix}\right\}O_2$	6,3 28,3	6,2	=	40,8
Holzgeist	$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	6,3 28,3	6,2	=	40,8	Essigsäure	$\left.\begin{matrix}H\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$	6,3 50,3	6,2	=	62,8
Alkohol	$\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	6,3 50,3	6,2	=	62,8	Wasserfr. Essigs.	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$	50,3 50,3	6,2	=	106,8
Aether	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	50,3 50,3	6,2	=	106,8	Essigs. Methyl	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	50,3 28,3	6,2	=	84,8
Aldehyd	$C_4H_3O_2$ H	50,3 6,3		=	56,6	Butters. Aethyl	$\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	94,3 50,3	6,2	=	150,8
Aceton	$C_4H_3O_2$ C_2H_3	50,3 28,3		=	78,6	Benzol	$C_{12}H_5$ H	87,9 6,3		=	94,2

Kopp bemerkt, dafs aus der Bestimmung des spec. Volums der Atomgruppe C_2H_2 zu 22 und des von H zu 6,3 das von C zu 4,7 folgt, und die Uebereinstimmung der Rechnung, die sich hiernach für das Benzol führt, mit dem Beobachtungsresultat vermuthen läfst, es möge auch in Radicalen von anderer Form als C_nH_{n+1} und $C_nH_{n-1}O_2$ für die Siedepunkte der dieselben enthaltenden Verbindungen das spec. Volum von C durch 4,7, das von H durch 6,3 ausdrückbar sein.

Delffs (1) hat als einen Beitrag zu den Forschungen, wie die physikalischen Eigenschaften von der Zusammensetzung abhängen, den Siedepunkt (im Dampf; für BSt Barometerstand, in Pariser Linien ausgedrückt, bei t⁰ Quecksilbertemperatur), das spec. Gewicht (bei t⁰, bezogen auf das von Wasser bei derselben Temperatur als Einheit) und den Brechungsexponenten verschiedener Flüssigkeiten untersucht. Von den letzteren Bestimmungen wurden einige schon früher mitgetheilt (2); Delffs bemerkt jetzt noch, dafs sich diese Bestimmungen auf den rothen Strahl beziehen.

(1) N. Jahrb. Pharm. I, 1; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 277; Pharm. Centr. 1854, 274. — (2) Jahresber. f. 1850, 151.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung, spec. Gew., Siedepunkt u. a.

Substanz	Formel	Siedep.	BSt.	t°	Spec. Gew.	Brech.-Exp.
Essigsäure . .	$C_4H_4O_4$	116°	334,2	10°	1,0635	?
Buttersäure . .	$C_8H_8O_4$	156	336,6	7	0,973	?
Valeriansäure .	$C_{10}H_{10}O_4$	174,5	337,8	15	0,935	1,3952
Holzgeist . .	$C_2H_4O_2$	60,5	331,7	9,5	0,8052	1,3269
Weingeist . .	$C_4H_6O_2$	78,25	336,2	5	0,809	1,3601
Amylalkohol . .	$C_{10}H_{12}O_2$	132	339,7	14	0,818	1,4024
Aether	C_4H_5O	35	339,4	7	0,728	1,3551
Essigs. Methyl .	$C_6H_6O_4$	?	?	?	?	1,3576
Butters. Methyl .	$C_{10}H_{10}O_4$	93	330,0	?	?	1,3752
Ameisens. Aethyl	$C_6H_6O_4$	53	326,1	?	?	1,3570
Essigs. Aethyl .	$C_8H_8O_4$	74	335,1	15	0,8922	1,3672
Butters. Aethyl .	$C_{12}H_{12}O_4$	113	?	?	?	1,3778
Valerians. Aethyl	$C_{14}H_{14}O_4$	131,5	325,7	13,5	0,870	1,3904
Pelargons. Aethyl	$C_{22}H_{22}O_4$	224	332,1	15,5	0,8725	1,4144
Laurostearins. „	$C_{28}H_{28}O_4$	269	332,6	19	0,8671	1,4240
Ameisens. Amyl	$C_{12}H_{12}O_4$	114	329,6	15	0,884	?
Essigs. Amyl .	$C_{14}H_{14}O_4$	133	337,0	10	0,863	1,3904
Butters. Amyl .	$C_{18}H_{18}O_4$	176	338,9	15	0,852	1,4024
Oxals. Methyl .	$C_4H_3O_4$	163,5	337,9	?	?	?
Oxals. Aethyl .	$C_6H_5O_4$	186	334,7	12	1,086	1,3803
Oxals. Amyl .	$C_{12}H_{11}O_4$	265	336,2	11	0,968	1,4168
Salicyls. Methyl .	$C_{16}H_8O_6$	221	337,3	20,5	1,1843	1,5235
Benzoës. Aethyl	$C_{18}H_{10}O_4$	207	330,4	14	1,049	1,4986

Auf Delffs' speciellere Angaben über einzelne der hier aufgezählten Verbindungen kommen wir im Bericht über organische Chemie zurück.

Dumas (1) hat der Pariser Academie angezeigt, dafs er sich mit der Untersuchung der Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen beschäftige, und Einiges darüber mitgetheilt, wie diese Beziehungen durch die Anwendung graphischer Darstellung verdeutlicht werden können. Trägt man auf eine Linie, wo die Abscissen die Atomgewichte bedeuten, die spec. Volume der Verbindungen als Ordinaten auf, so tritt deutlich hervor, dafs isomorphe Substanzen im Allgemeinen gleiches spec. Volum haben, und wo dies nicht in Strenge der Fall ist, nehme meistens das spec. Volum in dem Mafse zu, als das Atomgewicht gröfser werde. Die Endpunkte der Ordinaten,

(1) Compt. rend. XXXIX, 1037; Instit. 1854, 419; Arch. ph. nat. XXVIII, 68.

welche die spec. Volume entsprechender Verbindungen, z. B. von Oxyden, Chloriden, Salzen u. s. w. verschiedener Substanzen, ausdrücken, liegen in Linien, welche Parallelismus unter einander zeigen. Abweichungen hiervon werden verursacht durch die ungleiche Löslichkeit der verschiedenen Verbindungen, sofern unlösliche Substanzen im Allgemeinen ein relativ kleineres spec. Volum, als lösliche, haben. Die Mittheilungen von Dumas sind nur vorläufige und enthalten bis jetzt Nichts, was nicht schon länger bekannt wäre; hinsichtlich dessen, was er über Veranschaulichung der Classification der organischen Verbindungen andeutet, müssen wir das Erscheinen der ausführlicheren Abhandlung abwarten.

Die Absorptionswärme, welche bei Verdichtung von Gasen in porösen Körpern frei wird, ist von P. A. Favre(1) unter Anwendung des Quecksilbercalorimeters (2) bestimmt worden. Kohle von dem Faulbaum, der Pappel, von Buxbaum, Eichenholz, Guajakholz und Ebenholz waren die absorbirenden Körper, Kohlensäure, schweflige Säure, Salzsäure, Stickoxydul und Ammoniak die in dem Behälter des Calorimeters absorbirten Gasarten. Die Stärke der Absorption wurde auf die Gewichtseinheit Kohle, die entwickelte Wärmemenge auf die Gewichtseinheit absorbirten Gases bezogen. Favre fand 1) dafs für das nämliche Gas die Absorptionsmenge mit der Holzart, von welcher die Kohle stammt, und in geringerem Mafse bei verschiedenen Proben der nämlichen Kohle, sowie endlich bei der nämlichen Probe in verschiedenen Zeiten wechselte; dafs aber die schwersten Kohlenarten am wenigsten Gas absorbirten. 2) Dafs sowohl nach der Absorptionsmenge als der

Wärmelehre. Verdichtungswärme von Gasen.

(1) Compt. rend. XXXIX, 729; Instit. 1854, 367; im Ausz. Arch. ph. nat. XXVII, 282; Sill. Am. J. [2] XIX, 111; Ann. Ch. Pharm. XCII, 194. — (2) Jahresber. f. 1853, 11.

Verdichtungswärme von Gasen.

frei werdenden Wärmemenge, auf die oben angegebenen Einheiten bezogen, die Gase sich in folgender Reihe ordnen: Ammoniak, Salzsäure, schweflige Säure, Stickoxydul, Kohlensäure, indem auf das Ammoniak die gröfsten Werthe kommen. Fast nur bei Salzsäure und Ammoniak sind die Unterschiede bei verschiedenen absorbirenden Kohlenarten merklich. 3) Eine Vergleichung der Absorptionswärme für 1 Grm. schwefliger Säure oder Stickoxydul mit der Verflüchtigungswärme einer gleichen Gewichtsmenge der tropfbar-flüssigen Säuren giebt das unerwartete Resultat, dafs erstere bedeutend gröfser ist, als letztere, so dafs die Absorptionswärme sich nicht, wie Mitscherlich wollte, einfach nur als Verflüssigungswärme auffassen läfst, z. B.

	Schweflige Säure	Stickoxydul
Absorptionswärme	150,1	148,3
Verflüchtigungswärme	88,3	100,6

Bei der Absorption der Kohlensäure wird sogar mehr Wärme frei, als bei dem Uebergang einer gleichen Gewichtsmenge aus dem starren in den gasförmigen Zustand verschluckt wird.

Absorptionswärme der Kohlensäure . . .	148,8
Verflüchtigungswärme der starren Kohlensäure	138,7

4) Die Absorptionswärme der Gewichtseinheit Gas bleibt bei allen Kohlenarten die nämliche, nur die absorbirte Gasmenge wechselt. Dafs die ersten Antheile absorbirten Gases bedeutend mehr Wärme entwickeln, als die letzten, welche die Sättigung vervollständigen, scheint Favre ebenfalls mit der Annahme im Widerspruch zu stehen, dafs die Wärme durch Uebergang des Gases in die tropfbar-flüssige Form entbunden werde. Er ist der Ansicht, dafs unter dieser Voraussetzung gerade die letzten Antheile Gas am meisten Wärme entwickeln müfsten. Dieses Argument verliert indessen seine Beweiskraft, wenn man bedenkt, dafs das Gas in den Poren in abnehmender Dichte enthalten ist, von dem ersten Antheil, welcher mit der Zellenwand in unmittelbare Berührung tritt, bis zu den zuletzt absorbirten Mengen.

Thermochemische Untersuchungen.

Die Fortsetzung, welche J. Thomsen (1) seinen im vorjährigen Berichte (2) erwähnten Grundzügen eines thermochemischen Systems gegeben, betrifft zunächst die thermischen Wirkungen beim Zusammentreten von Säuren mit Basen in wässerigen Lösungen. Die theoretischen Betrachtungen knüpfen sich an vielfache neue thermische Bestimmungen, welche zum Theil direct, zum Theil unter Zuziehung des Satzes gemacht wurden, dafs bei der Trennung zweier Verbindungen eben so viel Wärme gebunden, als bei ihrer Vereinigung entwickelt werde. Immer betrachtet Thomsen die bei der Vereinigung oder Trennung zweier Körper eintretende Wärmewirkung als ein directes Mafs ihrer Affinität.

Die Lösungen, welche mit einander gemischt wurden, waren in solchem Grade verdünnt, dafs von der Berücksichtigung ihrer besonderen specifischen Wärme abgesehen und statt ihrer die des Wassers gesetzt werden konnte. Wurden A Gramme Säure, Salz oder dergl., in a Grammen Wasser gelöst und von der Temperatur t_a, mit B Grammen Basis, Salz oder dergl., in b Grammen Wasser gelöst und von der Temperatur t_b, gemischt, war die Temperatur der Mischung t_c, die der umgebenden Luft T, so diente zur Berechnung der Wärmewirkung die Formel:

$$R = (1,03\, b + 38)(t_c - t_b) + [t_c - t_a + 0,03\,(t_c - T)]\, a$$

Die constanten Coëfficienten dieser Formel hängen von der Natur des Apparates ab und wurden aus Mischungsversuchen mit Wassermengen von ungleicher Temperatur hergeleitet. Gewöhnlich war 1 Aeq. der Basis in 500 Grammen Wasser und Bruchtheile oder Vielfache eines Aequivalentes Säure in 1000 Grammen Wasser gelöst. Mischungen von Schwefelsäure mit Natron und mit Kali gaben folgende Resultate : 1 Aeq. Natron oder Kali mit

(1) Pogg. Ann. XCI, 83 u. XCII, 34; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 178. — (2) Jahresber. f. 1853, 30.

Thermochemische Untersuchungen.

Aequiv. Schwefelsäure		$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	1	$\frac{3}{2}$	2	4
Wärmewirkung	Natron	678	1332	1921	1915	1928	1902
	Kali	621	1235	1921		1906	

Bis zu der Verbindung von 1 Aeq. Basis mit 1 Aeq. Säure sind die Wärmewirkungen den Säuremengen sehr nahe proportional. Ueber diese Grenze hinaus aber nimmt die Menge der entbundenen Wärme überhaupt nicht mehr zu, woraus sich schliefsen läfst, dafs saure Salze in den wässerigen Lösungen nicht existiren.

Das thermische Verhalten anderer Säuren weicht von dem der Schwefelsäure insofern characteristisch ab, als sich bei ihnen nicht eine entschieden abgegrenzte Sättigungsstufe, wie bei Kali oder Natron mit Schwefelsäure zu gleichen Aequivalenten, herausstellt, vielmehr die entbundene Wärmemenge mit der Menge der zugemischten Säure stetig, wenn auch in abnehmendem Mafse, zunimmt. In diese Klasse gehören die Borsäure, die Kieselsäure und Phosphorsäure.

Die Versuche mit Natron und Borsäure ergaben folgende Werthe :

Aeq. Säure	Wärmeeinh.		Aeq. Säure	Wärmeeinh.
$\frac{1}{6}$	225		$\frac{4}{3}$	1309
$\frac{1}{3}$	453	456	2	1415
$\frac{2}{3}$	922	899	$\frac{8}{3}$	1459
1	1218	1280	4	1468

Bezeichnet man das Verhältnifs der Sauerstoffmenge in der Borsäure und im Natron mit n, so ist die Wärmeentwicklung für ein Aequivalent Natron :

n =	$\frac{1}{2}$	1	2	3	4	6	8	12
	225	454	909	1253	1309	1415	1459	1468

Anfänglich nimmt die Wärme proportional mit n zu, bis die Sauerstoffmenge in der Säure doppelt so grofs ist, als in der Basis; weiterhin wird die Zunahme in der Wärmewirkung immer schwächer.

Da die Kieselsäure in wässeriger Lösung nicht angewendet werden kann, so stellte Thomsen seine Untersuchungen mit kieselsaurem Kali an, welchem er noch wachsende Mengen Kali zusetzte. Es gab :

Thermochemische Untersuchungen.

1 Aeq. Kali mit	1 Aeq. $(SiO_2)_4 KO$	die Wärmewirkung	300
½ „ „ „	„ „ „	„	416
3 „ „ „	„ „ „	„	525
3½ „ „ „	½ Aeq. $(SiO_2)_4 KO$	„	570

Um hieraus eine ähnliche Relation, wie oben für die Schwefelsäure und Borsäure, ableiten zu können, mufs die Verbindungswärme des kiesels. Kali's bekannt sein. Thomsen fand sie auf indirectem Wege, indem aus der Zersetzung mittelst Salpetersäure :



$$NO_5 + aq., KO + aq. - [(SiO_2)_4 + aq., KO + aq.] = 604$$

und aus der Verbindungswärme des Salpeters = 1643, die des kieselsauren Kali's = 1039 folgte.

Mit Hülfe dieser Zahl findet man nun für 1 Aeq. Kali

Aeq. SiO_2 + aq.	½	1	1½	2	4
Wärmeeinheiten	201	391	546	669	1039.

Auch hier besteht die Proportionalität bis zu dem Punkte, wo der Sauerstoffgehalt der Säure doppelt so grofs ist, als der der Säure, und findet nachher ein langsameres Anwachsen statt. Thomsen glaubt, dafs das thermische Verhalten zu der Annahme der Formel RO_2 für Borsäure und Kieselsäure berechtige.

Die Versuche mit Phosphorsäure gaben folgende Resultate

Aeq. Basis	0	1	2	3	4	5
Wärmeeinheiten	0	1872	3398	4133	4230	4293
Unterschiede		1872	1526	735	97	63

Wenn man wie bei den vorigen Säuren auch hier schliefst, so folgt, dafs die Säure durch das dritte Aequivalent Basis noch nicht vollständig gesättigt ist, da das vierte und fünfte Aequivalent zusammen noch 160 Einheiten entwickeln. Graham hatte gefunden, dafs das zweite und dritte Aequivalent Basis mit der Phosphorsäure gleich viel Wärme entwickeln, während nach Thomsen das dritte nicht halb so viel entbindet, als das zweite.

Thomsen unterscheidet die eine Klasse von Säuren, bei welchen durch entschiedene Begrenzung der Wärmewirkung eine bestimmte Sättigungsstufe angezeigt wird,

Thermochemische Untersuchungen.

wie bei der Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorsäure, durch den Namen *vollkommene Säuren* von denjenigen, bei welchen eine solche scharfe Begrenzung nicht gefunden wird, der Borsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, welche er *unvollkommene Säuren* nennt. Er macht darauf aufmerksam, dafs beide Klassen sich characteristisch verschieden bei gegenseitiger Zersetzung verhalten.

Säuren der ersten Klasse vermögen sich gegenseitig nicht vollständig aus Verbindungen zu verdrängen, vielmehr erfolgt die Zersetzung, wie die entbundenen Wärmemengen zu beweisen scheinen, gemäfs der Berthollet'schen Theorie. Säuren der zweiten Klasse aber werden durch solche der ersten Klasse vollständig aus den Verbindungen ausgeschieden.

Die Verbindungswärme des schwefelsauren Kali's ist nach Thomsen = 1921, die des Salpeters = 1643. Es müfsten daher bei vollständiger Zersetzung des Salpeters durch Schwefelsäure 278 Einheiten frei werden. Die Beobachtung lehrt aber, dafs die Wärmewirkung bei Zusatz von 1, 2, 3, 4 Aeq. Schwefelsäure zu 1 Aeq. des salpeters. Salzes allmälig steigt. Nach Berthollet's Theorie müfsten die Wirkungen von 1, 2, 4 Aequivalenten sich wie $\frac{1}{2} : \frac{2}{3} : \frac{4}{5}$ verhalten, Thomsen fand die etwas abweichenden Verhältnisse 65 : 99 : 111. Aus diesen Zahlen würde die Wirkung der vollständigen Zersetzung zu 140 anstatt 278 Wärmemeeinheiten folgen. Vielleicht werden die Erklärungsgründe für diesen Unterschied, welche Thomsen andeutet, überflüssig, wenn man erwägt, dafs Favre und Silbermann (1) weit weniger verschiedene Werthe, als die obigen, für die Verbindungswärme der Schwefelsäure und Salpetersäure mit Kali gefunden haben.

Bei der Zersetzung von 1 Aeq. chlors. Kali durch 1 und 4 Aequivalente Schwefelsäure müssen sich die Wärmeeffecte nach der Berthollet'schen Theorie verhalten wie 75:120, während Thomsen's Beobachtungen 75: 125 ergeben haben.

(1) Jahresber. f. 1853, 30.

Wurde 1 Aeq. des doppelt-bors. Natrons $NaO(BO_2)_2$, gelöst in 1000 Grammen Wasser, nach einander mit ½, 1, 2 Aeq. Schwefelsäure, gelöst in 500 Grammen Wasser, vermischt, so wurden die Wärmeeffecte 288, 515 und 553 beobachtet. Mit der Zahl 515 stimmt sehr nahe der berechnete Werth : Thermochemische Untersuchungen.

$$(NaO + aq.; SO_3 + aq.) - (NaO + aq., (BO_2)_2 + aq.) = 1921 - 1415 = 506$$

überein. Dies beweist eine *vollständige* Zersetzung des bors. Salzes durch die Schwefelsäure. Dafs bei Zusatz von 2 Aeq. Schwefelsäure dennoch die Wärmewirkung noch zunimmt, erklärt Thomsen aus einer gegenseitigen Einwirkung der freien Borsäure und Schwefelsäure. Bei Anwendung von ½ Aeq. Schwefelsäure erhält man aufser der Zersetzungswärme noch die Verbindungswärme der frei gewordenen Borsäure mit dem noch unzersetzten bors. Salze, nämlich : ½ 506 + ½ 53 = 280.

Auch die thermischen Wirkungen bei der Phosphorsäure deuten eine vollständige Zersetzung durch die Schwefelsäure an, und Thomson glaubt das gleiche Verhalten bei der Kieselsäure annehmen zu dürfen.

Der genannte Forscher ist der Ansicht, dafs sich bei den Basen ganz ähnliche characteristische Unterschiede herausstellen würden, wie bei den Säuren, wenn sie löslich genug wären, um die thermische Untersuchung in gleicher Weise zuzulassen. Er bemerkt, dafs in der Reihe der Oxyde die Säuren und Basen von entschieden ausgesprochenem Character durch eine Reihe von Körpern getrennt seien, welchen die Fähigkeit der Neutralisirung mehr oder weniger fehle. Gerade diese Körper seien es, welche in den mannichfaltigsten Verbindungsverhältnissen auftreten, da bei ihnen das Bestreben nach bestimmten Verbindungen am Wenigsten entschieden ausgesprochen sei. Thomsen rechnet hierzu das Wasser und die Kieselsäure, welche beide in den Mineralien in so zahlreichen Verbindungen vorkommen und zudem in ihrem thermischen Verhalten gegen Basen die gröfste Aehnlichkeit zeigen.

Thermochemische Untersuchungen.

Im fünften Abschnitt seiner Arbeit bespricht Thomsen das Verhalten der Metalle gegen Wasserdampf, gasförmigen Chlorwasserstoff, wässerige Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Bezüglich der Zahlenwerthe der Verbindungswärmen, welche er als Maſse der chemischen Verwandtschaft seinen Betrachtungen zu Grunde legt, verweist er auf seine in den Schriften der Königl. Dänischen Gesellschaft der Wissenschaften, 5. Reihe, III. Band, enthaltene Originalarbeit. Die dort mitgetheilten Werthe seien theils Resultate eigener Beobachtungen, theils solcher von Abria, Andrews, Dulong, Favre und Silbermann, Heſs und Anderen. Dieselben weichen übrigens von den in diesen Berichten (1) mitgetheilten Beobachtungsresultaten von Favre und Silbermann so beträchtlich ab, daſs viele Schlüsse über Verwandtschaft der Körper und die Zersetzbarkeit von Verbindungen sich anders gestaltet haben würden, wenn letztere zu Grunde gelegt wären.

Das Maſs der Affinität von Sauerstoff zu Wasserstoff ist nach Thomsen bei 100° = 3626 (2), so daſs die Bedingung dafür, daſs ein Metall R den Wasserdampf zersetze, sich folgendermaſsen gestaltet:

$$R + O > (H + O = 3626)$$

Nun ist aber:

Ag + O = 816	Cu + O = 2394	Fe + O = 4131
Hg + O = 1597	Pb + O = 3396	Zn + O = 5366

Hiernach sind nur die beiden letzten Metalle, Eisen und Zink, fähig, den Wasserdampf zu zersetzen; während die Oxyde des Silbers, Quecksilbers, des Kupfers und Bleies durch Wasserstoffgas reducirt werden. Da dies auch mit dem Eisenoxyd der Fall ist, so muſs $Fe_2 + O_3 < 3.3626$ sein.

(1) Jahresber. f. 1853, 18 u. 19. — (2) Alle Wärmeäquivalente sind, da Thomsen den Sauerstoff = 1 annimmt, mit 8 zu vervielfachen, um sie mit den Favre und Silbermann'schen Werthen vergleichbar zu machen.

Das calorische Aequivalent flüssigen Wassers von 0° ist noch um die ganze Wärmemenge gröfser als 3626, welche frei wird, wenn Dämpfe von 100° sich zu flüssigem Wasser von 0° verdichten, nämlich 717 Einheiten, so dafs nach Thomsen (H + O + aq.) = 4343 ist, während nach Favre und Silbermann dieser Werth = 40195 gefunden wird. Ferner aber ist Thermochemische Untersuchungen.

	nach Thomsen	nach Favre u. Silbermann		nach Thomsen	nach Favre u. Silberm.
Ag + O + aq. =	374	—2808	Fe + O + aq. =	4195	32554
Hg + O + aq. =	1362	—	Zn + O + aq. =	5460	35751
Cu + O + aq. =	2240	13684	Na + O + aq. =	10493	73510
Pb + O + aq. =	3403	21808	K + O + aq. =	10896	76238

Offenbar müssen nach Thomsen's Zahlen nicht blofs Kalium und Natrium, sondern auch Zink das reine Wasser zersetzen, während nach den Angaben der beiden anderen Physiker man auf die nämliche Art schliefsen müfste,. dafs Zink das Wasser nicht zersetzt. Thomsen führt die Beobachtung von Berzelius an, wonach fein zertheiltes Zink in der That das Wasser zersetzt.

Damit ein Metall trockenes Chlorwasserstoffgas zersetze, mufs (R + Cl) > (H + Cl = 2987) sein. Diese Bedingung ist nach den von Favre und Silbermann publicirten Werthen für Kalium, Natrium, Zink, Eisen, Blei und Kupfer erfüllt. Wie Thomsen fand, zersetzt das Kupfer in der That bei 200° trockenes salzs. Gas unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Da nach den beiden genannten Physikern Ag + Cl = 4395, nach Andrews Hg + Cl = 3633, so müfsten auch diese beiden Metalle die trockene Chlorwasserstoffsäure zersetzen, was aber bekanntlich nicht der Fall ist. Thomsen erklärt darum vom Standpunkte seiner Theorie aus jene beiden Werthe für unrichtig und verspricht eine neue Untersuchung derselben.

Da H + O an und für sich schon > H + Cl ist, also Sauerstoff trockenes salzs. Gas zersetzt, so mufs dies um so leichter in Gegenwart eines Metalles geschehen, so dafs z. B. Platin unter diesen Umständen in Chlorplatin

Thermochemische Untersuchungen.

verwandelt wird. Bei flüssigem Wasser und Ueberschufs von Chlor kehrt sich das Verhältnifs um, da

$$(H + O + aq. = 4343) < (H + Cl + aq. = 4904)$$

so dafs also Chlor das flüssige Wasser zersetzt. Nach Favre und Silbermann sind übrigens die beiden Werthe einander gleich :

$$H + O + aq. = 40195$$
$$H + Cl + aq. = 40192$$

Soll wässerige Chlorwasserstoffsäure durch ein Metall zersetzt werden, so mufs R + Cl + aq. > 4904 sein. Nun ist aber

K + Cl + aq. = 13008	Zn + Cl + aq. = 7188	Pb + Cl + aq. = 4776
Na + Cl + aq. = 12691	Fe + Cl + aq. = 5904	Cu + Cl + aq. = 3620
		Ag + Cl + aq. = 1386

Die vier ersten Metalle zersetzen die wässerige Salzsäure. Um zu erklären, warum concentrirte Salzsäure von Blei zersetzt wird, führt Thomsen an, dafs Cl + H + 12 aq. bei Verdünnung mit viel Wasser nach Hefs noch 254 Einheiten entwickle, so dafs also der Werth Cl + H + 12 aq. sich auf 4904 — 254 = 4650 Einheiten reducire, eine kleinere Zahl, als der oben für Pb + Cl + aq. angegebene Werth. Thomsen bemerkt, dafs aus dieser Betrachtung die ganz allgemeine Ursache dafür sich ergebe, warum concentrirte Säuren stärker auf Metalle wirken. Nach Favre und Silbermann (1) ist aber :

H + Cl + aq. = 40192	Fe + Cl + aq. = 53350
Zn + Cl + aq. = 56565	Pb + Cl + aq. = 62661

so dafs hiernach Blei die wässerige Salzsäure noch kräftiger als Zink und Eisen zerlegen müfste.

Damit ein Metall von verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas angegriffen werde, mufs die Verbrennungswärme des Metalls plus der Verbindungswärme des Oxyds mit Schwefelsäure gröfser sein, als die Verbrennungswärme des Wasserstoffs, indem man beider-

(1) Jahresber. f. 1853, 19.

seits die Wärmewirkung der Verdünnung mit Wasser noch hinzu nimmt. Es mufs also die Bedingung

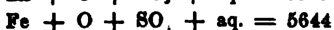
Thermochemische Untersuchungen.

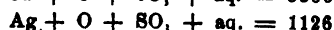
$$(R + O + aq.) + (RO, aq. + SO_3, aq.) > (H + O + aq. = 4343)$$

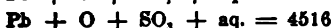
erfüllt sein. Es ist aber :


$Zn + O + SO_3 + aq. = 6873$


$Cu + O + SO_3 + aq. = 3360$


$Fe + O + SO_3 + aq. = 5644$


$Ag + O + SO_3 + aq. = 1126$


$Pb + O + SO_3 + aq. = 4516$

Dafs Zink und Eisen von verdünnter Schwefelsäure angegriffen werden, Kupfer und Silber nicht, ist bekannt. Mit Blei stellte Thomsen Versuche an und fand, dafs beim Kochen des Metalls mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffentwicklung eintritt, welche sich bei allmäliger Concentrirung der Säure steigert, dafs bei einem gewissen Concentrationsgrade Schwefelwasserstoff sich entwickelt, dann Schwefel sich sublimirt und endlich die Entwicklung von schwefliger Säure eintritt. Da alle Metalle, vom Silber an, von concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure angegriffen werden, so mufs für alle $(R + O, SO_3 + HO) > (SO_2 + O + HO)$ sein.

Alle Metalle, vom Silber bis zum Kalium, werden von Salpetersäure unter Bildung eines salpetersauren Salzes und Entwicklung von Stickoxyd aufgelöst, so dafs $3\,R + 4\,NO_5 = 3\,(RO + NO_5) + NO_2$ wird, daher die thermochemische Wirkung, welche diesen Act begleitet, durch $3\,(RO, NO_5, aq.) - (NO_2, O_3, aq.)$ ausgedrückt ist. Da das letztere Glied den Werth 1734 hat, so wird jedes Metall von Salpetersäure angegriffen, für welches $RO, NO_5, aq. > 578$ ist. Diese Bedingung ist schon beim Silber erfüllt, da $(AgO, NO_5\ aq.) = 864$ ist, und nur beim Gold und Platin müssen diese Werthe kleiner sein.

Wenn Zink den Wasserstoff aus dem Wasserdampf, Wasserstoff dagegen das Blei aus dem Bleioxyd ausscheidet, so mufs


$$Zn + O > H + O > Pb + O$$

sein. Wenn bei einer derartigen Relation das mittlere Glied nicht direct bestimmt werden kann, so geben wenigstens

Thermochemische Untersuchungen.

die kleinsten Werthe des ersten und die gröfsten Werthe des dritten Gliedes die engsten Grenzen an, zwischen welchen es vermöge den jener Relation zu Grunde liegenden Erfahrungen enthalten sein mufs. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend findet Thomsen die Grenzen, zwischen welchen die Verbindungswärme folgender Körper liegen mufs :

$$6650 > (S + O_3 + HO) > 4457$$
$$10778 > (Fe_2 + O_3 + aq.) > 10158$$

und indem er von den für die Schwefelsäure gefundenen Werthen Anwendung macht, zeigt er, dafs alle schwefels. Salze durch Wasserstoff reducirt werden. Dafs die Rechnung bei dem schwefels. Kali nicht zutrifft, erklärt Thomsen daraus, dafs dieses Salz erst bei sehr hoher Temperatur durch Wasserstoff zersetzt wird, bei welcher die der Rechnung zu Grunde liegenden Werthe nicht mehr als gültig zu betrachten sind. — Aehnliche Betrachtungen ergeben, dafs Schwefelsäure durch Wasserstoff und leichter noch durch Schwefelwasserstoff zersetzbar sei.

Am Schlusse des Abschnitts betrachtet Thomsen mehrere Verbindungen, bei deren Bildung nicht Wärme entwickelt, sondern gebunden wird. So werden bei der Bildung von 1 Aeq. Chlorsäure 1363 Einheiten gebunden, und diese Säure ist daher so wenig wie die Salpetersäure, bei deren Bildung ebenfalls Wärmebindung stattfindet, direct durch Vereinigung ihrer Elemente darstellbar. Ein Aequivalent Schwefelkohlenstoff entwickelt bei der Verbrennung 16150 Einheiten, 2 Aeq. Schwefel geben 8880, 1 Aeq. Kohle giebt 6060 Einheiten; der Vereinigung von Schwefel mit Kohle zu Schwefelkohlenstoff entspricht daher eine Wärmebindung von 1210 Einheiten. Dafs demungeachtet beide Elemente in der Glühhitze Verwandtschaft zeigen, widerspricht nach Thomsen's Ansicht seiner Theorie nicht, da man kein Mafs für die Affinitäten in jenen höheren Temperaturen hat.

Das Cyan bietet ein ähnliches Beispiel, es entwickelt 1 Aeq. dieses Körpers nach Thomsen

durch Verbrennung der Kohle	12120 Einheiten
durch eigene Zersetzung	4900 "
also im Ganzen	17020 Einheiten.

Da sich hierbei 6 Volumina Gas bilden, so wird jedes derselben durch 2837 Einheiten erhitzt, während bei der Verbrennung von Wasserstoffgas auf 1 Volum nur 1813 Einheiten kommen. Man findet bei Berücksichtigung der specif. Wärme der Gase eine dreimal so hohe Temperatur durch Verbrennung des Cyangases, als durch die des Wasserstoffgases, und der Versuch bestätigt diesen Schlufs der Theorie.

Wärmeentwicklung durch den electrischen Strom.

In einer Arbeit über Wärmeentwicklung bei der Electrolyse ging Joule (1) von der Voraussetzung aus, dafs die durch Zersetzung gebundene plus der durch den vorhandenen metallischen Widerstand entwickelten Wärme eine constante Summe gebe, entsprechend der den Strom erzeugenden (chemischen oder electromotorischen) Kraft. Diesen Satz hat nun Favre (2) durch directe Versuche bestätigt, deren wir kurz schon im vorjährigen Berichte (3) gedachten. Bei 8 Versuchsreihen, bei welchen das Verhältnifs des metallischen Widerstandes zur Menge des entbundenen Gases sehr mannichfach abgeändert wurde, ergab sich für 1 Gramm entwickelten Wasserstoffgases oder 33 Gramm aufgelösten Zinks jene Summe, wie folgt :

18092, 18247, 18185, 18022, 18082, 18173, 18066, 18114,

im Mittel also 18123 Einheiten. Wenn der metallische Widerstand Null war, betrug die Wärmemenge 18137 Einheiten. Aus dem calorischen Aequivalent des wasserfreien Zinkoxyds (42451), der Verbindungswärme des Oxyds mit verdünnter Schwefelsäure (10455) und dem calorischen

(1) Jahresber. f. 1852, 24. — (2) Ann. ch. phys. [3] XL, 293; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 189. — (3) Jahresber. f. 1853, 35.

Aequivalent des Wassers (34462) berechnet sich jene Gröſse zu

42451 + 10455 — 34462 = 18444 Einheiten,

was nahe mit dem von Favre beobachteten Werthe übereinstimmt. Eine weitere Analyse von Favre's Arbeit siehe unter »Electricität«.

Mechanischer Werth der electrischen und magnetischen Vertheilung.

W. Thomson (1) hat allgemeine Betrachtungen über die mechanischen Werthe der Electrisirung von Leitern durch Reibungselectricität, der magnetischen Induction und der strömenden Electricität mitgetheilt. Indem er bei dieser Gelegenheit die Begründung des Satzes, daſs die bei der electrischen Entladung entwickelte Wärme dem Quadrat der entladenen Electricitätsmenge proportional sei, zuerst Joule (2), dann Cuthberson (3) zuschrieb, wurden Prioritätsreclamationen Seitens Clausius (4) und Rieſs (5) zu Gunsten des Letzteren hervorgerufen.

Bewegung der Wärme.

Von demselben Verfasser ist eine ältere Arbeit (6) über die Bewegung der Wärme in homogenen festen Körpern und ihren Zusammenhang mit der mathematischen Theorie der Electricität neuerdings wieder mitgetheilt worden.

Die Natur der Wärme.

Auf Betrachtungen, welche Martens (7) über die Natur der Wärme angestellt hat und wobei derselbe die Wärme nicht als einen Bewegungszustand, sondern als eine Flüssigkeit auffaſst, gehen wir hier nicht näher ein.

Erklärung der Ausdehnung durch die Wärme.

A. Fick (8) hat für die Ansicht, daſs die Abstände der Molecüle bei Erwärmung durch die Vibration der intermolecularen Aethertheilchen darum vergröſsert werden müssen, weil deren abstoſsende Kraft gegen die Aetherhüllen der Molecüle einerseits mehr durch Annäherung

(1) Phil. Mag. [4] VII, 192. — (2) Phil. Mag. [4] VII, 193. — (3) Phil. Mag. [4] VII, 347. — (4) Phil. Mag. [4] VII, 297. — (5) Phil. Mag. [4] VII, 348. 428. — (6) Phil. Mag. [4] VII, 502. Die Arbeit erschien zuerst anonym im Cambridge mathematical Journal, February 1842. — (7) Instit. 1854, 228. — (8) Pogg. Ann. XCI, 287.

wächst, als sie andrerseits durch Vergröfserung des Abstandes abnimmt, einen analogen Versuch angegeben. Eine Magnetnadel ist aus ihrer erdmagnetischen Richtung durch Abstofsung eines benachbarten, in ihrer Schwingungsebene angebrachten Magnetpols abgelenkt und hat eine Gleichgewichtslage angenommen. Versetzt man nun den abstofsenden Pol in symmetrische Vibration um seine seitherige Ruhelage, so wächst die Ablenkung der Nadel. Fick formulirt diese Wirkungsweise eines in Vibration gesetzten Abstofsungsmittelpunkts als ein neues statisches Princip.

Duhamel (1) hat Rechnungen angestellt über die Bewegungen eines cylindrischen Stabes, welcher in einem Raume von constanter Temperatur sich abkühlt. In der uns vorliegenden Notiz deutet der Verfasser nur im Allgemeinen den Gang seiner Betrachtungen an, ohne die Resultate mitzutheilen, zu welchen er gelangt ist. Bewegung cylindrischer Stäbe bei der Abkühlung.

Rankine (2) hat der mechanischen Theorie der Wärme neuerdings eine ähnliche geometrische Betrachtungsweise zu Grunde gelegt, wie sie Clapeyron (3) zur Veranschaulichung von Carnot's Theorie erfand und Clausius (4) sie gleichfalls wiederholt anwendete. Curven, deren Ordinaten die Veränderungen des Drucks, welchen die Gewichtseinheit einer homogenen Substanz bei verschiedenen Volumen, aber constanter fühlbarer Wärme (Q_1) ausübt, vorstellen, nennt Rankine *isotherme Curven*; dagegen nennt er diejenigen Linien, welche die Veränderungen des Drucks mit wechselndem Volume vorstellen, wenn keine Wärme zunoch weggeführt wird, wo also bei Vergröfserung des Volums die fühlbare Wärme sich vermindert, *Curven ohne Wärmeaustausch.* Die Curve absoluter Kälte stellt das Verhältnifs von Druck zu Volum vor in einer Substanz, welche aller Wärme baar ist. Sie ist Asymptote für sämmtliche Curven jener beiden Klassen. Rankine stellt Mechanische Theorie der Wärme.

(1) Compt. rend. XXXIX, 1185. — (2) Phil. Mag. [4] VII, 288. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 37. — (4) Vgl. auch unten S. 44.

Mechanische Theorie der Wärme.

in Beziehung auf jene Linien die beiden folgenden Theoreme auf : 1) Das mechanische Aequivalent der Wärme, welche bei dem Uebergang eines Körpers aus einem Zustand des Drucks und Volums in einen andern in dem Sinne einer isothermen Curve absorbirt wird, ist vorgestellt durch den Flächeninhalt zwischen dem betreffenden Stück der Isotherme und zwei Curven ohne Wärmeaustausch, welche durch die Endpunkte dieses Bogenstücks gelegt und nach der Richtung der wechselnden Volume ins Unendliche verlängert werden. 2) Wenn quer durch ein paar Curven der zweiten Art eine Reihe Isothermen gelegt wird in Abständen, welche gleichen Differenzen fühlbarer Wärme entsprechen, so sind die krummlinigen Vierecke, in welche der Raum zwischen jenen zwei Curven getheilt wird, an Flächeninhalt einander gleich.

Da in dem kurzen Auszuge von Rankine's Arbeit, welcher uns vorliegt, die Beweise obiger Sätze fehlen, so gehen wir auch auf die Folgerungen, welche sich namentlich auf den Effect der thermodynamischen Maschinen beziehen, nicht näher ein. Den Effect einer solchen Maschine, welche zwischen den Grenzen Q_1 und Q_2 fühlbarer Wärme wirkt, gleichgültig, ob sie ohne Regenerator, oder mit vollkommenem Regenerator versehen ist, findet Rankine gleich $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$; und da nach einer sehr wahrscheinlichen Annahme desselben : $Q = K (T + T_0)$, wo T die Temperatur über dem Eispunkt, T_0 die Temperatur des Eispunkts über dem absoluten Nullpunkt und K das mechanische Aequivalent der wahren specifischen Wärme des Körpers bezeichnet, so ist jener Effect auch ausgedrückt

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_0}$$

In einer kurzen Notiz bemerkt Rankine (1) mit Bezug auf einen von Powell der *British Association* über

(1) Phil. Mag. [4] VIII, 357.

die strahlende Wärme erstatteten Bericht, dafs die Thatsache, dafs gewisse Körper, wie Wasser, Antimon, Gufseisen, Wismuth, in der Nähe des Erstarrungspunktes mit abnehmender Temperatur sich ausdehnen, keinen Widerspruch mit der mechanischen Wärmethorie enthalten können. Die Sätze, auf welche diese Theorie gegründet worden, seien auf inductivem Wege gefunden und frei von allem Hypothetischen. Wenn bei der neuen Lagerung, welche die Theilchen beim beginnenden Erstarren einnehmen, das Volum wachse, sei dies unabhängig von Wärmewirkungen.

Mechanische Theorie der Wärme.

Clausius hatte in seiner in früheren Berichten (1) mitgetheilten mechanischen Theorie der Wärme, neben dem durch Mayer und Joule begründeten Princip der Aequivalenz von Wärme und Arbeit, auch den in Carnot's (2) Theorie zu Grunde gelegten Satz, wonach jedesmal bei der Erzeugung mechanischen Effectes durch Wärme eine gewisse Wärmemenge von einem heifsen in einen kälteren Körper übertragen werde, bestehen lassen und gezeigt, dafs beide Sätze sich in keiner Weise entgegenstehen, vielmehr aus ihrer vereinten Anwendung eine Menge practisch interessanter Folgerungen, welche die messende Physik bestätigt hat, gewonnen werden können. Indessen war die Verbindung beider Sätze in jener ersten Arbeit von Clausius eine nur äufserliche, und erst in einer neueren Arbeit (3) hat dieser Forscher den inneren Zusammenhang derselben dargethan und von dem neuen Standpunkt aus die Grundgleichungen der mechanischen Wärmetheorie abgeleitet. Obgleich in dieser Arbeit neue physikalische Folgerungen nicht abgeleitet sind, so würden wir doch näher auf die Erörterung derselben eingehen, wenn wir hoffen könnten,

(1) Jahresber. f. 1850, 37. — (2) Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance. Paris 1824; vgl. auch Pogg. Ann. LIX, 446 u. 566. — (3) Pogg. Ann. XCIII, 481.

Mechanische Theorie der Wärme.

in einem Auszuge die Entwicklung der Theorie so klar vorzutragen, wie es in der präcis und bündig abgefafsten Abhandlung von dem Verfasser selbst geschehen ist. Wir müssen uns mit der folgenden Andeutung der Hauptgesichtspunkte begnügen. Bezeichnet Q die ganze Wärmemenge, welche einem Körper mitgetheilt wird, während er aus einem Zustand in den andern übergeht, so zerfällt diese in drei Theile, von welchen der erste die Vermehrung der in dem Körper wirklich vorhandenen Wärme, der zweite die zu innerer, der dritte die zu äufserer Arbeit verwendete Wärme begreift. Der erste und zweite Theil ist von der Art, wie die Zustandsveränderung in dem Körper stattgefunden hat, unabhängig; sie seien zusammen mit U, die vom dritten Theil geleistete Arbeit sei mit W, das Wärmeäquivalent der Einheit der Arbeit sei mit A bezeichnet, so ist

$$Q = U + A \cdot W \quad .$$

die erste Fundamentalgleichung der Wärmetheorie, welche den Grundsatz *der Aequivalenz von Wärme und Arbeit* ausspricht.

Indem Clausius davon ausgeht, dafs nie Wärme von einem wärmeren in einen kälteren Körper übergehen kann, wenn nicht gleichzeitig damit eine andere damit zusammenhängende Aenderung eintritt, und indem er nach der von Carnot ersonnenen und von Clapeyron graphisch veranschaulichten Methode sogenannte Kreisprocesse betrachtet, d. h. Vorgänge, bei welchen ein Körper zuletzt wieder ganz zu dem Zustand zurückkehrt, von dem er ausging, bei welchen aber, wegen der Verschiedenheit der äufseren Umstände während der verschiedenen Phasen des betreffenden Körpers, äufsere Arbeit resultirt, leitet er zunächst aus dem Begriff des Kreisprocesses die Folgerung ab, dafs die dabei vorkommenden Wärmeübertragungen *stets in gleichem Verhältnisse zu der in demselben Processe geleisteten äufseren Arbeit stehen mufs*, und indem er die betreffenden Gröfsen mathematisch ausdrückt, gelangt er zu einer neuen Fassung

des zweiten Hauptsatzes. Der Aequivalenzwerth einer Umwandlung von Wärme in Arbeit wurde, da er der Wärmemenge Q proportional sein mufs und aufserdem nur noch von ihrer Temperatur abhängen kann, mit $\frac{Q}{T}$ bezeichnet, wo T eine vorerst noch unbekannte Temperaturfunction bedeutet. Der neue Satz heifst dann : Nennt man zwei Verwandlungen, welche sich, ohne dazu eine sonstige bleibende Veränderung zu erfordern, gegenseitig ersetzen können, äquivalent, so hat die Entstehung der Wärmemenge Q von der Temperatur t aus Arbeit, den Aequivalenzwerth $\frac{Q}{T}$, und der Uebergang der Wärmemenge Q von der Temperatur t_1 zur Temperatur t_2 den Aequivalenzwerth $\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}$, wo T eine von der Art, wie die Verwandlung geschah, unabhängige Temperaturfunction ist. Clausius nennt diesen zweiten Hauptsatz, welcher das Mayer-Joule'sche mit dem Carnot'schen Princip vereint, den Satz von der *Aequivalenz der Verwandlungen.* Wenn der Kreisprocefs ein umkehrbarer ist, d. h. wenn alle Vorgänge ebensogut in umgekehrter Ordnung eintreten können, wo dann freilich Wärmeaufnahme durch Wärmeabgabe, Erzeugung von Arbeit durch Verlust an Arbeit, Alles in gleichen quantitativen Verhältnissen ersetzt wird, so läfst sich beweisen, dafs die Summe aller Verwandlungen sich zu Null ergänzen müsse. Der mathematische Ausdruck des zweiten Fundamentalsatzes, in Beziehung auf die umkehrbaren Kreisprocesse, wird daher :

Mechanische Theorie der Wärme.

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Die Function T hat einen nahen Zusammenhang mit der in früheren Mittheilungen (1) angeführten Carnot'schen Function C, welche sich durch die Gleichung

(1) Jahresber. f. 1850, 44.

Mechanische Theorie der Wärme.

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{A}{C}$$

ausdrückt. Zu der Bestimmung der Form von T gelangt Clausius durch die innerhalb der Grenzen des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes gerechtfertigten Nebenannahme: dafs ein permanentes Gas, wenn es sich bei constanter Temperatur ausdehnt, nur so viel Wärme verschluckt, wie zu der dabei gethanen *äufseren* Arbeit verbraucht wird. Es ergiebt sich mittelst einer einfachen Rechnung

$$T = (a + t) \cdot \text{Const.}$$

wo a den umgekehrten Werth des Ausdehnungscoëfficienten der permanenten Gase bedeutet. Da die Bestimmung der Constanten willkürlich ist, weil sich ihr proportional alle äquivalenten Werthe erhöhen, so giebt ihr Clausius den einfachsten Werth = 1, und $T = a + t$ hat daher keine andere Bedeutung, als diejenige der vom absoluten Nullpunkt (— 273° C.) aus gezählten Temperaturen.

Person (1) bemerkt, dafs wenn man einem Kubikmeter Luft von 0° Temperatur, dessen Gewicht bei H Kilogramm Druck auf den Quadratmeter gleich p Kilogramm sei, die Wärmemenge p c zuführe, wo c die spec. Wärme bei constantem Volum bezeichnet, ohne dafs die Luft sich ausdehnen könne, die Temperatur um 1°, der Druck auf $(1 + \alpha)H$ steige, wo $\alpha = 0{,}00367$. Oeffne man nun einen leeren Raum von 0,00367 Kubikmeter, so bleibe, trotz der Ausdehnung, Temperatur und Wärmemenge die nämliche, der Druck sinke wieder auf die anfängliche Gröfse H.

Führe man aber dem Kubikmeter Luft in seinem anfänglichen Zustande p C Wärmeeinheiten zu, wo C die spec. Wärme bei constantem Druck bezeichnet, und lasse sie bei unverändertem Drucke sich ausdehnen, so erhalte man ein Volum $1 + \alpha$ von 1° Temperatur bei dem Drucke H, wie im vorhergehenden Falle, wo nur die Wärmemenge p c zugeführt wurde. Im letzteren Falle aber ist eine

(1) Compt. rend. XXXIX, 1181; Instit. 1854, 434.

äufsere Arbeit α H verrichtet worden, und es folgt daraus das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit Mechanische Theorie der Wärme.

$$A = \frac{\alpha H}{p (C - c)}$$

Es ist nun H = 10334 Kilogr., p = 1,293 Kilogr., c = 0,1686 nach Laplace, C = 0,2377 nach Regnault, und hieraus ergiebt sich A = 424 Kilogrammmeters, d. h. genau die Zahl, welche Joule ans seinen Reibungsversuchen abgeleitet hat. Es ist p (C — c) der Unterschied der beiden spec. Wärmen auf gleiches Volum bezogen, ein Werth, welcher nach Dulong für alle einfachen und zusammengesetzten Gase gleich ist. Wenn man übrigens dem mechanischen Wärmeäquivalent den Begriff einer völlig unveränderlichen Gröfse beilegen will, so mufs man, da Regnault gefunden hat, dafs α nicht für alle Gase absolut gleich ist, ähnliche Schwankungen in der Gröfse p (C — c) annehmen.

Von Soret (1) ist eine vergleichende Zusammenstellung aller bis jetzt angewendeten Methoden zur Bestimmung des mechanischen Aequivalents der Wärme gegeben worden.

Es ist früher (2) eine von J. Thomson aus der mechanischen Wärmetheorie gezogene Folgerung angeführt worden, wonach der Schmelzpunkt starrer Körper durch äufsern Druck geändert wird, was W. Thomson (3) bezüglich des Wassers und Bunsen (4) bezüglich des Wallraths und Paraffins bestätigten. Hopkins (5) hat ähnliche Versuche, aber zwischen viel weiteren Grenzen des Druckes angestellt, welche folgende bedeutende Aenderungen des Schmelzpunktes ergaben : Erhöhung des Schmelzpunkts durch Druck.

(1) Arch. ph. nat. XXVI, 83. — (2) Jahresber. f. 1850, 47. — (3) Ebendaselbst, 47 u. 48. — (4) Ebendaselbst, 48. — (5) Dingl. pol. J. CXXXIV, 314, aus Moigno's Cosmos, 1854, 169 u. 501; aus Athenaeum Nr. 1406 in Sill. Am. J. [2] XIX, 140.

Erhöhung des Schmelzpunkts durch Druck.

Druck in Atmosphären	Schmelzpunkt			
	Wallrath	Wachs	Schwefel	Stearin
1	51°,1	64°,7	107°,2	67°,2
520	60°,0	74°,7	135°,2	68°,3
793	80°,2	80°,2	140°,5	73°,8

Bei Versuchen mit leichtflüssigen Metalllegirungen konnte Hopkins auch bei den höchsten Pressionen keine Zunahme der Schmelztemperatur beobachten. Bezüglich der Methode des Experimentirens verweisen wir auf die angeführte Publication. — Mit dem nämlichen Apparat hat Fairbairn (1) Untersuchungen gemacht über die Vergröfserung der Festigkeit, des spec. Gew. und der Härte, welche Körper bei dem Erstarren unter bedeutendem Druck erleiden. Nach vollständiger Publication dieser Untersuchung kommen wir auf dieselben zurück.

Thermische Wirkungen bewegter Flüssigkeiten.

Die früher angekündigte Untersuchung (2) über die thermischen Wirkungen bewegter Flüssigkeiten von Joule und Thomson ist nun zwar ausgeführt, allein leider enthält die uns vorliegende Publication (3) aufser einigen wenigen Resultaten kaum mehr, als die Inhaltsangabe. — Atmosphärische Luft, Kohlensäure und Wasserstoffgas wurden mittelst weiter Pumpen durch Stöpsel von Baumwolle, Wolle oder umgesponnener Seide in die umgebende Luft getrieben. Die Druckdifferenzen wechselten bei der Luft von 5 bis zu 60 Pfund auf den Quadratzoll. Die Abkühlung blieb der Druckdifferenz proportional. Bei 16° betrug sie etwa 0°,0175 für 1 Pfund, oder 0°,27 für 1 Atmosphäre Druckunterschied auf den Quadratzoll. In höheren Temperaturen erwiefs sich die Abkühlungswirkung verhältnifsmäfsig geringer, doch konnten die genannten Forscher die gesetzmäfsige Aenderung mit steigender Temperatur noch nicht erkennen. Kohlensäure gab bei 16° einen 4,5 mal

(1) Dingl. pol. J. CXXXIV, 315, aus Moigno's Cosmos 1854; aus the Civil Engineer, Nov. 1854, 394 in Pharm. Centr. 1855, 190. — (2) Jahresber. f. 1853, 52. — (3) Phil. Mag. [4] VIII, 321; London R. Soc. Proceedings VII, 127.

gröfseren, Wasserstoffgas nur $1/_{16}$ so grofsen Effect, als atmosphärische Luft. Thermische Wirkungen bewegter Flüssigkeiten.

Die durch Zusammendrückung der genannten Gase entbundene Wärme war der zur Compression aufgewendeten Arbeit sehr nahe äquivalent. Die erstere überstieg die letztere für schwache Compressionen und 16° Temperatur bei der Kohlensäure um $1/_{77}$, bei Luft um $1/_{420}$.

In Verbindung mit der dynamischen Theorie der Wärme ergab sich, dafs die Dichte des gesättigten Wasserdampfs mit der Spannung in weit stärkerem Verhältnifs wächst, als aus Boyle's (Mariotte's) und Gay-Lussac's Gesetz berechnet wird. Es folgte ferner, dafs Carnot's Function (1) sehr nahe gleich ist dem mechanischen Aequivalent der Wärmeeinheit, dividirt durch die Temperatur vom Nullpunkt des Luftthermometers an gerechnet, d. h. die Temperatur des hunderttheiligen Thermometers plus dem umgekehrten Werth des Ausdehnungscoëfficienten der Luft. — Definirt man die absolute Temperatur durch den folgenden Satz : Wenn ein physisches System einem vollkommen umkehrbaren (2) Kreisprocesse unterworfen wird, wobei nur Wärmeaufnahme oder - abgabe an zwei Stellen von bestimmter Temperatur stattfindet, so sind diese Temperaturen proportional den ganzen während des Kreisprocesses aufgenommenen Wärmemengen —, so ergiebt sich die absolute Temperatur des Eispunktes = 273°,7. Innerhalb 0° und 300° fällt der Gang des Luftthermometers so gut wie ganz mit dem Gange der auf diese Weise definirten absoluten Temperaturen zusammen.

Von den zahlreichen numerischen Resultaten, welche die genannten Forscher als Ergebnifs ihrer Untersuchung noch weiter ankündigen, enthält der uns vorliegende Auszug nur noch die mittlere specifische Wärme der Luft unter constantem Druck :

(1) Jahresber. f. 1850, 44.; vgl. auch oben S. 45. — (2) Vgl. oben S. 44.

0,2390 zwischen 0° und 100°
0,2384 „ 0° „ 300°.

Erhitzte Luft als Betriebskraft.

Barnard (1) hat die verschiedenen Formen der Maschinen, welche bis jetzt zum Behufe der Anwendung heifser Luft als Betriebskraft vorgeschlagen worden sind, aufs Neue einer mathematischen Betrachtung unterzogen. Diese Formen unterscheiden sich im Wesentlichen dadurch, dafs bei der einen Art von Maschinen die Luft bei atmosphärischer Dichte aufgenommen und die Bewegung durch Erhitzung und Wiederabkühlung hervorgebracht wird, während bei der anderen Art ein Theil der durch die Maschine selbst producirten Kraft verwendet wird, die Luft vorläufig in einem Hülfscylinder zu verdichten und dadurch die Erhitzung eines gewissen Luftgewichtes zu erleichtern. Barnard berechnet für beide Arten und einige Varietäten derselben die erforderliche Wärmemenge, sowie die mechanische Leistung, und zeigt, dafs für alle der öconomische Effect dem von Rankine (2) und Thomson abgeleiteten Ausdruck

$$\frac{\tau'' - \tau'}{\tau''}$$

proportional gesetzt werden kann, wo τ'' und τ' die vom absoluten Nullpunkt aus gezählten Temperaturen der ein- und ausströmenden Luft bedeuten. Er giebt der letzten Klasse von Maschinen, welche einen Verdichtungscylinder enthalten, den Vorzug und behandelt die von Joule (3) vorgeschlagene Form derselben in einer besonderen Abhandlung (4). Wir gehen auf die zahlreichen mathematischen Entwicklungen Barnard's hier nicht näher ein, weil die physikalischen Principien des Gegenstandes genügend

(1) Sill. Am. J. [2] XVIII, 161. — (2) Vgl. Rankine's Bemerkung (Sill. Am. J. [2] XVIII, 64), welcher die obige Formel durch den Ausdruck $\frac{\tau'' - \tau'}{\tau'' - k}$, wo k eine für alle Substanzen gleiche Constante von kleinem Zahlenwerth bedeutet, ersetzt haben will. — (3) Jahresber. f. 1851, 39. — (4) Sill. Am. J. [2] XVII, 153.

festgestellt sein dürften, die practische Ausführung der calorischen Maschine, welche indessen wohl niemals auf die Locomotion von Schiffen und auf Eisenbahnen ausgedehnt werden wird, immer noch, wie Barnard selbst anerkennt, an technischen Schwierigkeiten scheitert. Um einen einigermafsen beträchtlichen Spielraum $\tau'' - \tau'$ zu erhalten, müssen so heftige Hitzgrade angewendet werden, dafs das Material der Maschinentheile denselben auf die Dauer nicht zu widerstehen vermag, und noch viel weniger eine Kolbenliederung und ein Ventilschlufs gefunden werden kann, welcher die Kraftverluste auf ein erträgliches Mafs einschränkte. In der vorläufigen Verdichtung der Luft kann man schon darum eine gewisse Grenze nicht überschreiten, weil der dazu erforderliche Kraftaufwand nicht so viel betragen darf, als nöthig wäre, die Cohäsion des Wassers zu überwinden, indem sonst jeder Grund der Anwendung der Luft an der Stelle erhitzter Wasserdämpfe wegfiele. Erhitzte Luft als Betriebskraft.

Von Combes (1) ist der französischen Regierung ein weiterer Bericht (2) über eine von Eriksson nach Havre gesandte calorische Maschine erstattet worden, welcher zwar die Nützlichkeit des Princips für stehende Maschinen anerkennt, aber die dermalige Einrichtung jener Maschine für ungeeignet erklärt, den öconomischen Vortheil zu realisiren.

W. Thomson (3) behandelt in einem geistreichen Aufsatz die drei möglichen Hypothesen über den Ursprung der Sonnenwärme, nämlich 1) dafs die Sonne ein heifser Körper ist, welcher allmälig Wärme verliert, 2) dafs die Sonnenwärme durch einen chemischen Procefs erzeugt wird, die Sonne also ein grofses Feuer ist, 3) dafs die auf die Sonne stürzenden Meteore die Hitze erzeugen, welche je- Die mechanische Energie des Sonnensystems.

(1) Ann. Min. [5] IV, 451. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 62. — (3) Phil. Mag. [4] VIII, 409; Instit. 1854, 360; Arch. ph. nat. XXVIII, 298.

Die mechanische Energie des Sonnensystems.

ner Körper aussendet (1). Der genannte Mathematiker zeigt, dafs nach Allem, was uns über die Beziehungen der thermischen Vorgänge zu der Materie bekannt ist, die beiden ersten Hypothesen unzulässig erscheinen, insofern innerhalb geschichtlicher Zeit schon merkliche Veränderungen in der Beschaffenheit der Sonne eingetreten sein müfsten, und er belegt jeden Ausspruch mit einer Rechnung. Die dritte Hypothese bleibt somit allein übrig, und bezüglich dieser weist Thomson rechnend nach, dafs die Massenvergröfserung der Sonne durch auf sie treffende Meteore, welche zur Erzeugung der thatsächlich stetig in den Weltraum gehenden Wärme angenommen werden müsse, in geschichtlicher Zeit um so weniger eine merkliche Aenderung in den Elementen des Planetensystems habe hervorrufen können, als die überwiegend gröfsere Masse jener Meteore schon vorher sich in nahen Bahnen um die Sonne bewegt, also die nämliche Anziehung vor wie nach der Vereinigung mit der Sonne auf die übrigen Himmelskörper ausgeübt habe. Das Zodiakallicht sei wohl nichts Anderes, als eine Masse leuchtender, die Sonne umkreisender Meteore. — Thomson hält es nicht für unwahrscheinlich, dafs die meteorische Theorie die Erklärung für die in vergangenen Perioden erfolgten klimatischen Veränderungen des Erdkörpers abgeben könne, sowie andererseits auch für das vorübergehende Aufleuchten gewisser Sterne, wie z. B. dessen, welchen Hind im April 1848 entdeckte und welcher nur wenige Wochen sichtbar blieb.

Der Verfasser hat seiner Abhandlung Tafeln beigegeben, worin die Massen und Geschwindigkeiten der Körper unseres Planetensystems, sowie die mechanischen Werthe der wirksamen Kräfte und der Bewegungen verzeichnet

(1) Thomson schreibt diese Hypothese Waterstone zu, welcher sie der British Association zu Hull 1853 vorgetragen habe. Sie wurde übrigens schon früher von Mayer in seiner Schrift: Bemerkungen über das mechanische Aequivalent der Wärme, Heilbronn 1851, ausgesprochen; vgl. Jahresber. f. 1853, 66.

sind. In vier Anhängen giebt er 1) den Beweis, dafs die Sonnenwärme nicht durch Meteore erzeugt sein könne, welche von dem aufserplanetaren Raume auf die Sonne gefallen seien; 2) die Behandlung der Frage, ob die Sonnenwärme durch die Reibung der meteorischen Wirbel an der Sonnenatmosphäre erzeugt werden könne; 3) eine Betrachtung über die Vertheilung der Wärme auf der Oberfläche der Sonne, wie sie aus der meteorischen Theorie folgt; 4) Betrachtungen über das Alter und die Dauer der Sonne. Er gelangt zu dem Schlusse, dafs die Sonnenwärme nicht mehr 300,000 Jahre auf ihrem dermaligen Stand bleiben könne.

W. Thomson (1) beschreibt einen Apparat, welcher dienen soll, Gebäude durch Luftströme zu erwärmen oder abzukühlen, und welcher im ersteren Fall weniger Brennmaterial erfordert, als selbst bei vollständiger Nutzung der Verbrennungswärme, welche doch bei keiner Feuerungseinrichtung zu erreichen ist, erforderlich wäre. Der Apparat besteht aus zwei Cylindern mit Kolben, Ventilen und Expansionsabschlufs und einem Recevoir. Der eine Cylinder und das Recevoir sollen vermöge der Substanz und Dicke der Wände dem Wärmeaustausch mit der Umgebung möglichst ausgesetzt, der zweite Cylinder soll vermöge seiner eignen Beschaffenheit und schlecht leitender Umhüllungen möglichst davor geschützt sein. Heizung oder Kühlung von Gebäuden durch mechanische Kraft.

Wenn der Apparat zum Heizen dienen soll, so wirkt der erste oder Aufnahmecylinder mit Expansion, und die dabei stattfindende Abkühlung wird durch Wärmezuflufs aus der Umgebung ausgeglichen, was um so sicherer geschieht, wenn der Cylinder von Wasser auf constanter Temperatur umflossen ist.

(1) Phil. Mag. [4] VII, 188. Die zu dieser Arbeit gehörigen mathematischen Entwicklungen finden sich im Cambridge and Dublin Mathematical Journal, November 1853; Arch. ph. nat. XXV, 366.

Der zweite oder Ausgebecylinder nimmt die verdünnte Luft aus dem Recevoir auf und bringt sie beim Rückgang auf die atmosphärische Dichte zurück. Die hierbei frei werdende Wärme dient zur Heizung.

Soll Abkühlung erzeugt werden, so werden die Expansionsklappen in umgekehrtem Sinne angewendet. Der Aufnahmecylinder treibt verdichtete Luft ins Recevoir, der Ausgebecylinder nimmt sie daraus auf, um sie wieder bis zum atmosphärischen Druck zu verdünnen und dabei abzukühlen. Da aber die Füllungen des Ausgebecylinders wegen der niederen Temperatur dem Gewichte nach mehr Luft enthalten, als die des Aufnahmecylinders, schlägt Thomson vor, diesem noch einen Hülfscylinder von der erforderlichen Capacität beizugeben. Bezüglich der für bestimmte Effecte erforderlichen Dimensionen verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Ausdehnung. Brix (1) fand bei neueren Versuchen bestätigt, dafs das Gufseisen bei längerem und wiederholtem Erhitzen eine *bleibende* Ausdehnung zeigt, welche 2 bis 3 pC. der linearen Dimensionen betragen kann, bei öfterem Erhitzen aber immer kleiner und zuletzt nicht mehr mefsbar wird.

Thermometrie. Walferdin (2) hat bezüglich der Anwendung seiner s. g. metastatischen Thermometer zur Bestimmung des Temperaturmaximums Mittheilungen gemacht, hinsichtlich deren wir auf die Abhandlung selbst verweisen müssen.

Spannkraft und Dichte von Dämpfen. Plücker (3) stellte, von der practischen Aufgabe ausgehend, den Alkoholgehalt des Weins aus seiner Siedetemperatur zu bestimmen, Messungen über Dampfspannung von reinem Alkohol und von Mischungen aus Alkohol und Wasser mittelst eines von Geifsler kunstvoll ausgeführten Glasapparates an. Da directe Bestimmungen der Siedetemperatur keine genauen Resultate geben können, weil sich

(1) Aus dessen »Untersuchungen über die Brennstoffe des preufsischen Staats« in Dingl. pol. J. CXXXI, 27. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 770; Instit. 1854, 143. — (3) Pogg. Ann. XCII, 193; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 209.

die Zusammensetzung der Mischung in jedem Augenblick ändert, so ist der Apparat darauf berechnet, die Temperatur zu messen, bei welcher die aus dem Gemenge in einem abgeschlossenen Raume aufsteigenden Dämpfe dem Atmosphärendruck das Gleichgewicht halten. Reiner Alkohol sowohl, als Mischungen desselben mit Wasser, konnten in diesem Apparate dem Volum nach bestimmt, völlig luftfrei gemacht und auf die Siedetemperatur des Wassers bei dem gerade herrschenden Atmosphärendruck gebracht werden. Die Dampfspannung wirkte unmittelbar auf das Niveau einer Quecksilbersäule, während das zweite Niveau sich in dem communicirenden Schenkel einer mehrere Meter hohen Steigröhre bewegte. Ohne eine beigegebene Zeichnung würde die nähere Beschreibung des Apparates, der einzelnen Versuchsoperationen und der mit Umsicht dabei vorgenommenen Correctionen nicht hinreichend deutlich sein. Wir müssen daher in diesen Beziehungen auf die Originalabhandlung verweisen und uns auf Mittheilung der von Plücker schliefslich gewonnenen Resultate beschränken.

Spannkraft und Dichte von Dämpfen.

Der angewendete Alkohol hatte bei 13°,75 C. das spec. Gew. 0,792. Innerhalb eines Zeitraumes von 10 Tagen wurde die Dampfspannung der luftfreien Flüssigkeit bei der Siedetemperatur des Wassers, welche innerhalb dieser Zeit zwischen 99°,2 und 100°,1 schwankte, beobachtet. Es folgt aus diesen Beobachtungen die Spannung für 100° gleich 1691,2 Millimeter Quecksilber und in der Nähe von 100° für jeden Zehntelgrad Temperaturänderung eine Aenderung der Dampfspannung von $5^{mm},81$. Da Regnault für 100° die Spannung des Alkoholdampfes zu 1685^{mm} fand, so entspricht die Abweichung in den Messungen beider Physiker, wie man sieht, einem Temperaturwerthe von ein Zehntel Grad.

Die Contractionen, welche Plücker bei Mischung von Alkohol mit Wasser beobachtete, theilt er in folgender übersichtlichen Zusammenstellung mit :

Spannkraft und Dichte von Dämpfen.

Luftfreie Mischungen bei 13°,75 C.

Wasser (Volum)	Alkohol (Volum)	Contraction Volume	Contraction Procent	Menge des Alkohols Volumpr.	Menge des Alkohols Gew.-Pr.	Sp. Gew.
164cc,7	23cc,2	1cc,9	1,01	12,35	10,03	0,9842
187 ,0	80 ,4	7 ,5	2,805	30,07	25,40	0,9648
117 ,7	113 ,2	8 ,4	3,64	49,025	43,24	0,9320
81 ,7	185 ,6	8 ,9	3,29	69,43	64,28	0,8847

Die in den drei ersten Columnen enthaltenen Werthe sind unmittelbar aus der Beobachtung hervorgegangen, die übrigen sind berechnet. Bei der Berechnung des spec. Gewichts ist die Contraction mit berücksichtigt und die Dichte des Wassers bei 13°,75 ist = 1 angenommen.

Die folgenden Werthe drücken die Spannkraft von Alkohol- und Wasserdämpfen aus, welche bei 99°,8 aus flüssigen Mischungen von folgendem Gewichtsprocentgehalt an Alkohol sich entwickelten :

Gewichts-Procente	Spannung in Quecksilberdruck	Gewichts-Procente	Spannung in Quecksilberdruck
0,00	754mm,6	42,64	1422mm,6
9,87	1044 ,5	64,08	1544 ,7
25,08	1286 ,8	100,00	1679 ,6

Immer ist der Alkoholgehalt in den Dämpfen gröfser, als in der Flüssigkeit. Für die vier in der eben mitgetheilten Tabelle enthaltenen Mischungen berechnet Plücker folgenden Procentgehalt an Alkohol :

Flüssigkeit Gewichtsprocent Alkohol	Dämpfe: Volumprocente Alkohol	Volumprocente Wasser	In 100cc ist Alkohol	In 100cc ist Wasser	Gewichtsprocent Alkohol
9,87	31,44	68,56	56mgr,14	40mgr,83	58,19
25,08	57,77	42,32	103 ,2	24 ,8	80,62
42,64	72,45	27,55	129 ,3	16 ,2	88,87
64,08	85,67	14,33	152 ,9	8 ,4	94,79

Der genannte Physiker bemerkt, dafs das Mischungsverhältnifs und die Spannkraft der Dämpfe zweier gemischten Flüssigkeiten in einem abgesperrten Raume für ein bestimmtes Mischungsverhältnifs der letzteren constant sei, so dafs aus jenen, wenn einmal die nöthigen experimentel-

len Daten gegeben seien, auf die Zusammensetzung der Flüssigkeit geschlossen werden könne. Aber nur dann, wenn die entstehenden Dampfbläschen im Innern einer frei siedenden Mischung aus Alkohol und Wasser, von Molecularkräften nicht afficirt, die nämliche Spannung haben, wie wenn sie bereits aus der Flüssigkeit herausgetreten sind, würde man aus der gegebenen Siedetemperatur und der bei dieser Temperatur beobachteten Spannkräfte der reinen Alkohol- und reinen Wasserdämpfe, nach dem Mariotte'schen Gesetze die Zusammensetzung des Dampfgemenges und auch umgekehrt aus dieser Zusammensetzung die Siedetemperatur der Mischung berechnen können.

Spannkraft und Dichte von Dämpfen.

Die Verhältnisse ändern sich, wenn fixe Bestandtheile in der Flüssigkeit aufgelöst sind, welche eine Molecularanziehung auf die Theilchen der letzteren äufsern. Plücker bemerkt, dafs Wasser, in welchem Salz aufgelöst sei, bei gleicher Temperatur eine geringere Dampfspannung zeige, als reines Wasser, und der Unterschied beider Spannungen könne als ein relatives Mafs der wirkenden Molecularkräfte gelten. — Wenn man zu einer Mischung zweier Flüssigkeiten noch eine dritte hinzubringt, oder Salze in ihr auflöst, so treten neue interessante Affinitätsbeziehungen auf. Wasser, zu einer Mischung von Alkohol und Aether gesetzt, vermehrt die Spannkraft des Dampfgemenges und vermindert die Siedetemperatur der Mischung. Kochsalz äufsert eine ähnliche Wirkung auf Mischungen von Alkohol und Wasser, Zucker dagegen ist ohne Einflufs.

Regnault (1) hat eine neue Abtheilung seiner ausgedehnten Untersuchungen über die Eigenschaften der Dämpfe publicirt. Die Spannkraft gesättigter Dämpfe im luftleeren Raume, wovon der erste Abschnitt der Arbeit handelt,

(1) Compt. rend. XXXIX, 301. 345. 397; Instit. 1854, 286. 297. 305; Pogg. Ann. XCIII, 537; Phil. Mag. [4] VIII, 269; IX, 4; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 196; Arch. ph. nat. XXVII, 227; J. Pharm. [3] XXVII, 172.

Spannkraft und Dichte von Dämpfen.

wurde in niederen Temperaturen nach der allgemein bekannten manometrischen Methode des genannten Physikers gemessen, bei höheren Temperaturen wurde die Siedepunktsmethode angewendet, d. h. es wurde die Temperatur gemessen, bei welcher die Flüssigkeit unter einem zum Voraus abgemessenen Druck zum Sieden kam. Regnault liefs die nach beiden Methoden für die nämliche Flüssigkeit erhaltenen Versuchsreihen noch eine Strecke in einander übergreifen, so dafs die danach construirten Curven der Spannkräfte einen gemeinschaftlichen Theil hatten. Bei dem Wasser sowohl, als bei allen flüchtigeren Flüssigkeiten, welche vollkommen rein zu erhalten sind, wie z. B. der Schwefelkohlenstoff, congruiren jene Theile vollkommen. Dagegen verräth sich der geringste Antheil einer fremdartigen flüchtigen Substanz, welche aus dem Alkohol, dem Aether und mehr noch dem Chloroform so schwer zu entfernen sind, augenblicklich durch Abweichung in den beiden Versuchsreihen, so dafs Regnault die Untersuchung der Spannkräfte als eines der empfindlichsten Prüfungsmittel auf die Homogenität einer Substanz betrachtet. Die Ergebnisse der Messungen waren folgende :

Spannkraft des Alkoholdampfs :

Temp.	Spann.	Temp.	Spann.	Temp.	Spann.	Temp.	Spann.
	mm		mm		mm		mm
—21°	3,12	20°	44,0	70°	539,2	120°	3207,8
—20°	3,34	30°	78,4	80°	812,8	130°	4331,2
—10°	6,50	40°	134,1	90°	1190,4	140°	5637,7
0	12,73	50°	220,3	100°	1685,0	150°	7257,8
10°	24,08	60°	350,0	110°	2351,8	152°	7617,3

Spannkraft des Aetherdampfs :

	mm		mm		mm		mm
—20°	69,2	20°	434,8	60°	1730,3	100°	4920,4
—10°	113,2	30°	637,0	70°	2309,5	110°	6249,0
0°	182,3	40°	913,6	80°	2947,2	116°	7076,2
10°	286,5	50°	1268,0	90°	3899,0		

Spannkraft des Schwefelkohlenstoffdampfs :

	mm						
—16°	58,8		mm		mm		mm
—10°	79,0	30°	434,6	70°	1549,0	110°	4136,3
0	127,3	40°	617,5	80°	2080,5	120°	5121,6
10°	199,3	50°	852,7	90°	2623,1	130°	6260,6
20°	298,2	60°	1162,6	100°	3321,3	136°	7029,2

Spannkraft und Dichte von Dämpfen.

Spannkraft des Chloroformdampfs :

Temp.	Spann.	Temp.	Spann.	Temp.	Spann.	Temp.	Spann.
durch Spannung im leeren Raum		durch die Methode des Siedens					
	mm		mm		mm		mm
10°	130,4	36°	313,4	70°	976,2	110°	3020,4
20°	190,2	40°	364,0	80°	1367,8	120°	3818,0
30°	276,1	50°	524,3	90°	1811,5	130°	4721,0
36°	342,2	60°	738,0	100°	2354,6		

Spannkraft des Terpentinöldampfs :

	mm		mm		mm		mm
0°	2,1	60°	26,9	120°	257,0	180°	1225,0
10°	2,3	70°	41,9	130°	347,0	190°	1514,7
20°	4,3	80°	61,2	140°	462,3	200°	1865,6
30°	7,0	90°	91,0	150°	604,5	210°	2251,2
40°	11,2	100°	134,9	160°	777,2	220°	2690,3
50°	17,2	110°	187,3	170°	989,0	222°	2778,5

Einige besondere Bemerkungen Regnault's über auffallende Aenderung der Molecularconstitution mancher Flüssigkeiten dürfen wir hier nicht übergehen. Terpentinöl verwandelt sich nach mehrstündigem Sieden unter 7 bis 8 Atmosphären Druck in eine Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 230°, anstatt 159°. Mit dem Aether geht eine auffallende innere Aenderung schon dann vor, wenn er lange in hermetisch verschlossenen Gefäßsen aufbewahrt wird.

Der zweite Theil von Regnault's Arbeit enthält Untersuchungen über die Siedepunkte und Dampfspannungen von Salzlösungen. Sollte, wie dies Plücker's (1) Ansicht zu sein scheint, der Temperaturüberschufs über 100°, welcher erforderlich ist, damit die über einer Salzlösung befindliche Dampfatmosphäre einem Drucke von 760^{mm} das Gleichgewicht halte, als ein Mafs der Verwandtschaft zwischen den Theilchen des Salzes und des Wasserdampfes gelten, so müfste jener Ueberschufs proportional der aufgelösten Menge des nämlichen Salzes variiren. Dies ist aber keineswegs der Fall, vielmehr folgt die Aenderung jener Differenz einem verwickelteren Gesetz, welches mit

(1) Vgl. oben S. 57.

Spannkraft und Dichte von Dämpfen.

der Natur des Salzes andere Formen annimmt. Ueberhaupt kann man nicht wohl aus dem Siedepunkt von Salzlösungen sichere Schlüsse auf ihre Beschaffenheit ziehen, da bei ihnen das Sieden beinahe immer unregelmäfsig unter Rucken nnd Aufstofsen erfolgt.

Dagegen bietet die Spannung der Dämpfe im Vacuo nach Regnault's Dafürhalten ein um so besseres Mittel zur Erforschung der in den Lösungen vorgehenden chemischen Aenderungen, welche durch besondere Punkte in der Curve der Spannkräfte angezeigt werden. Auf diese Weise könnte z. B. bezüglich der schwefels. Salze des Natrons, Kupfers, Eisens, Mangans u. s. w., welche aus ihren wässerigen Lösungen bei verschiedenen Temperaturen mit verschiedenen Antheilen Wasser krystallisiren, die Frage entschieden werden, ob das Wasser bereits inmitten der Lösung mit dem Salz inniger verbunden sei, oder ob es erst im Augenblick des krystallinischen Ausscheidens zu demselben hinzutrete. Durch die Erörterung dieser und ähnlicher Fragen, deren Regnault noch mehrere andeutet, erhält, wie dieser Forscher bemerkt, die Untersuchung der Spannkräfte eine ähnliche Bedeutung, nur von noch ausgedehnterer Anwendbarkeit, wie sie das Studium der Circularpolarisation durch Biot's Arbeiten gewonnen hat.

Dafs die Salzlösungen bei höherer Temperatur sieden, als reines Wasser, erklärt sich leicht aus der chemischen Anziehung. Warum aber die über der Flüssigkeit befindliche Dampfatmosphäre, wie Rudberg fand, immer nur diejenige Temperatur hat, welche reinem siedendem Wasser bei dem herrschenden Atmosphärendrucke, oder auch, wie Regnault nachwiefs, bei bedeutend höheren oder geringeren künstlichen Pressungen zukommt, ist weniger leicht verständlich, da doch die gebildeten Dampfblasen immer noch durch eine mehr oder weniger dicke Schichte der heifseren Salzlösung streichen, so dafs sie Zeit hätten, deren Temperatur anzunehmen. Wollte man die an der Oberfläche eintretende Temperaturerniedrigung aus einer

plötzlichen Expansion des Dampfes ableiten, so müfste man eine sehr starke Verdichtung des Dampfes im Innern der Flüssigkeit unter dem Einflufs der daselbst thätigen Molecularkräfte annehmen. Spannkraft und Dichte von Dämpfen.

Regnault ist indessen zu einer ganz anderen Lösung des Problems gelangt. Er stellte seine Beobachtungen an Mischungen von Schwefelsäure und Wasser an, welche in einem durchsichtigen Glasballon mit weitem Halse enthalten waren. An letzterem waren zwei Messingröhren angebracht, welche sich fernrohrartig in einander verschoben und das Thermometer trugen, so dafs das Gefäfs desselben in beliebigen Abstand von der Oberfläche der siedenden Flüssigkeit gebracht werden konnte. Es zeigte sich, dafs dieses Gefäfs während des Siedens der Flüssigkeit bei jedem Abstand von derselben mit einer Schichte flüssigen Wassers überzogen war, daher es denn auch nicht wohl eine andere Temperatur, als die des reinen siedenden Wassers, anzeigen konnte. Erst nachdem das Gefäfs durch einen Schirm gegen das vom Stiele reichlich herabfliefsende Wasser geschützt war, während ein zweiter unterhalb angebrachter Schirm die Strahlung aus der heifsen Flüssigkeit abhielt, konnte man erwarten, richtigere Resultate zu erhalten. Aber auch unter diesen Umständen benäfste sich das Gefäfs in 3 bis 4 Centimeter Abstand von der Flüssigkeit und erst bei gröfserer Annäherung an die Oberfläche wurde es trocken. Gleichzeitig aber stieg die Temperatur stetig, bis der Behälter die Flüssigkeit berührte. Regnault glaubt annehmen zu dürfen, dafs Rudbergs Thermometer immer benäfst war und dieser Beobachter daher immer nur den Siedepunkt des reinen Wassers gemessen hat. Er ist ferner der Ansicht, dafs der den siedenden Salzlösungen entströmende Dampf mit denselben gleiche Temperatur und keine höhere Spannung besitzt, als dem hydrostatischen Drucke entspricht. Die Temperatur sinke aufserhalb nur darum so rasch auf den beobachteten Werth, weil unzählige Tröpfchen beim Zerplatzen der Dampfblasen in die Höhe ge-

Spannkraft und Dichte von Dämpfen.

schleudert werden und aufserhalb verdampfen, was bei der geringen Wärmecapacität der Dämpfe, bezogen auf das Volum, von grofsem Einflufs sein müsse.

Der dritte Abschnitt enthält zahlreiche Messungen über die Spannkraft von Dämpfen in Räumen, welche mit Luft oder anderen permanenten Gasen gefüllt sind. Regnault hatte in früheren Untersuchungen (1) die Dichte des gesättigten Wasserdampfs in der Luft im Bereich der Temperaturen von 0° bis 27° constant etwas geringer gefunden, als sie nach dem Mariotte'schen Gesetze, den im leeren Raum gemessenen Spannkräften und der bei 100° gefundenen Dichte sich berechnet; doch stieg die Differenz selten auf 2 Procent des ganzen Werthes. Im leeren Raum stimmten die gemessenen Dichten mit den nach dem Mariotte'schen Gesetze berechneten nur bis zur Sättigungsstufe 0,8. Von da ab brachte die Verdichtung des Wassers an den Wänden des Ballons einen Fehler in die Resultate, welchen Regnault nicht zu entfernen wufste. In Uebereinstimmung mit den in der Luft gemessenen Dichten fand Regnault auch die Spannkräfte in der Luft constant, und zwar um Differenzen von gleicher Ordnung geringer, als im leeren Raum.

Directe Versuche über die Dichte des Wasserdampfs in Gasarten bei niederen Temperaturen sind wegen des relativ geringen Gewichtes des Dampfes mifslich, deutlicher ausgesprochene Resultate versprechen dagegen flüchtigere Flüssigkeiten. Regnault brachte abgewogene Mengen derselben in kleinen zugeschmolzenen Glaskölbchen in einen 600 bis 700 Cubikcentimeter haltenden Ballon, welcher, mit trockener Luft gefüllt, in ein Wasserbad eingesenkt war, und mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung stand. Nachdem die Spannkräfte der auf constantem Volum gehaltenen trockenen Luft bei verschiedenen Temperaturen gemessen waren, wurde das Kölbchen durch Erhitzung zer-

(1) Ann. ch. phys. [3] XV, 129.

sprengt und die Messung mit dem beigemischten Dampf wiederholt. Wie die folgende Versuchsreihe zeigt, blieb die Spannung des Aethers in der Luft hinter derjenigen im leeren Raume um so mehr zurück, je höher die Temperatur stieg. Spannkraft und Dichte von Dämpfen.

Temperatur	Spannkraft des Dampfes in der Luft	im leeren Raume	Unterschied
	mm	mm	mm
33°,62	705,09	726,0	20,9
30°,97	645,62	659,0	13,4
26°,52	552,67	559,2	6,5
22°,83	479,63	484,0	4,4
20°,05	429,69	433,9	4,2
19°,99	428,88	433,0	4,1
14°,26	337,71	341,0	3,3

Wenn nach plötzlicher Abkühlung des Ballons sofort eine constante Temperatur hergestellt wird, so beobachtet man den gröfsten Werth der Spannkraft für diese Temperatur, allein derselbe nimmt dann, ohne dafs die Temperatur sich ändert, noch mehrere Stunden lang ab. Ebenso beobachtet man nach plötzlicher Steigerung der Temperatur, wenn diese dann strenge auf gleicher Höhe erhalten wird, noch mehrere Stunden lang eine Zunahme, ohne dafs aber der nämliche Werth, wie im leeren Raume, von beiden Seiten her völlig erreicht würde. — Je flüchtiger die Flüssigkeit ist, desto geringer werden die Differenzen der Dampfspannung in der Luft und im leeren Raume, wie die Versuchsreihen mit den Dämpfen von Schwefelkohlenstoff und Benzol beweisen.

Sehr zahlreiche Versuchsreihen, welche wir jedoch, da sie noch viel Schwankendes enthalten, im Einzelnen nicht mittheilen, stellte Regnault nach einer zweiten Methode an. Er brachte dabei zuerst das trockene Gas, dann das mit Dampf gemengte, in der nämlichen getheilten Röhre successiv auf verschiedene Volumina und beobachtete die Pressungen. In wie weit das Verhalten permanenter Gase und ihrer Mischungen sich von dem Mariotte'schen Ge-

Spannkraft und Dichte von Dämpfen.

setz entfernt, ist schon aus früheren Mittheilungen (1) in diesen Berichten zu entnehmen. Regnault beobachtete die Spannkraft des Aetherdampfs in atmosphärischer Luft, in Wasserstoffgas und Kohlensäure bei Pressungen von 500 bis 1300 Millimetern des Gases allein und bei der Temperatur 7°,7, bei welcher die Spannkraft des Aethers im leeren Raum gleich 260^{mm} ist. In Luft und Wasserstoffgas erreichte er diese Grenze nur bei stärkeren Verdichtungen, in Kohlensäure, welche in Aether in bedeutendem Grade löslich ist, begreiflicher Weise gar nicht.

Von Wichtigkeit für das Verständnifs der Resultate ist der Umstand (2), dafs noch weit vom Maximum der Spannkraft der Dampf sich bereits an den Röhrenwänden als Thau abzusetzen beginnt. Darum kann er jenes Maximum erst dann erreichen, wenn eine dicke Schicht Flüssigkeit die Wände überzieht, und auch unter diesen Umständen nur unmittelbar nach der Volumverkleinerung. Denn wenn auch die Wand so viel Flüssigkeit verdichtet hat, als ihrer anziehenden Wirkung entspricht, so geht doch durch Herabfliefsen stetig fort ein Theil derselben wieder verloren, und es bleibt darum auch eine stetig fortwirkende Ursache, welche die Dampfspannung unter das Maximum erniedrigt, eine Ursache, welche nur im Augenblick einer plötzlichen Volumreduction ohne merkliche Wirkung ist. Im leeren Raume geht die Verdampfung rasch genug, um jeden Abgang durch die Anziehung der Wände sofort zu ersetzen, so dafs das Maximum der Spannkraft bestehen bleibt. — Nach Regnault's Ansicht würde das Dalton'sche Gesetz über Gemenge von Dämpfen und Gasen nur dann in aller Strenge sich bewähren, wenn man die Gase in ein Gefäfs einschliefsen könnte, dessen Wände in einer gewissen Dicke von der flüchtigen Flüssigkeit selbst gebildet würden.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 186. — (2) Vergl. Jahresber. f. 1850, 59 u. 60.

Spannkraft und Dichte von Dämpfen.

Der vierte Abschnitt der Untersuchung behandelt die Spannkraft der Dämpfe verschiedener flüchtiger Flüssigkeiten, welche entweder vermöge gegenseitiger Lösung gemischt oder übereinander geschichtet sind. Regnault scheint übersehen zu haben, dafs die meisten auf diesen Gegenstand bezüglichen Fragen bereits vor 18 Jahren durch Magnus (1) erledigt wurden, so dafs seinen eigenen Resultaten in dieser Beziehung nur der Rang ausführlicher und werthvoller Bestätigungen zukommt.

1) Bezüglich binärer Gemenge flüchtiger Flüssigkeiten, welche sich nicht gegenseitig lösen, sind die Resultate früher (2) mitgetheilt worden. Die Abweichungen vom Gay-Lussac'schen Gesetze, wonach die Spannung des Gemenges gleich der Summe der Spannungen der einzelnen Flüssigkeiten sein soll, waren nur gering. Nur bei einem einzigen Gemenge, dem von Chlorkohlenstoff und Wasser, übertraf die erstere Gröfse die letztere, und Regnault erklärt diese Anomalie aus unvollkommener Reinheit des Chlorkohlenstoffs.

2) Von solchen binären Gemengen flüchtiger Substanzen, welche einander in mehr oder weniger beträchtlichen, jedoch nicht in allen Verhältnissen lösen, untersuchte Regnault nur dasjenige von Aether und Wasser. Auch hierfür sind einige Zahlenresultate früher (3) mitgetheilt worden. Die Dampfspannung des Gemenges erreichte kaum diejenige des Aethers allein.

3) Von binären Gemengen solcher flüchtigen Flüssigkeiten, welche einander in allen Verhältnissen lösen, untersuchte Regnault die folgenden :

(1) Pogg. Ann. XXXVIII, 481; Reclamation von Magnus gegen Regnault Pogg. Ann. XCIII, 579; Compt. rend. XXXIX, 977; Instit. 1854, 403; Phil. Mag. [4] IX, 44. — (2) Jahresber. f. 1850, 59. — (3) Jahresber. f. 1850, 59.

Spannkraft und Dichte von Dämpfen.

	zwischen
Gleiche Gewichte Aether und Schwefelkohlenstoff	— 16° u. + 9°
38 Volum Aether und 62 Vol. Schwefelkohlenstoff	+ 4° u. + 40°
56 „ „ „ 41 „ „	+ 8° u. + 38°
Gleiche Volume Chlorkohlenstoff (C_2Cl_4) u. Schwefelkohlenstoff	+ 8° u. + 48°
145 Volume Chlorkohlenstoff und 60 Volume Schwefelkohlenstoff	+ 12° u. + 41°

Die Dampfspannung des Gemenges war stets etwas kleiner, als die der flüchtigeren Substanz allein, zugleich aber etwas gröfser, als die des weniger flüchtigen Körpers. Nur ein Gemenge von Benzol und Alkohol machte eine Ausnahme, wie die folgenden Zahlen zeigen.

Gemenge von Benzol und Alkohol :

Temperatur	Spannkraft		
	des Gemenges	des Alkohols	des Benzols
	mm	mm	mm
7°,22	43,17	40,4	20,1
9°,98	50,22	46,8	24,2
13°,11	59,66	54,4	29,2
16°,05	69,43	62,7	35,0
18°,59	79,35	71,0	41,0

4) Wenn bei solchen Flüssigkeiten, welche geschichtet bleiben, die flüchtigere Substanz die untere Schicht bildet, und das Sieden nur schwach ist, zeigt sich die Temperatur und gleichzeitige Dampfspannung dem Gay-Lussac'schen Gesetze entsprechend. Bei lebhaftem Feuer und stürmischem Sieden steigt die Temperatur bis zu derGrenze, bei welcher die flüchtigere Flüssigkeit unter dem nämlichen Drucke für sich sieden würde.

Magnus, welcher dieselben Bemerkungen machte, fand zudem noch, dafs die Temperatur der Dämpfe, welche sich aus der Mischung entwickelten, nicht nur niedriger war, als die der flüssigen Mischung, sondern auch niedriger, als diejenige, bei welcher die flüchtigere Substanz unter dem gegebenen Drucke allein gekocht haben würde.

Im fünften Abschnitte seiner Untersuchung bewies Regnault, dafs der starre oder flüssige Zustand eines Körpers im Allgemeinen keinen Einflufs auf die Spannkraft der

Dämpfe äufsert, welche ein Körper bei gewisser Temperatur in den leeren Raum aussendet. Versuche mit Wasser und Eis zwischen — 32° und 0°, ferner mit Bromkohlenwasserstoff und Benzol bestätigten diesen Satz. Vier Versuchsreihen mit dem Monohydrat der Essigsäure gaben etwas schwankende Resultate; in den beiden ersten Reihen erhielt die Curve der Spannkräfte der starren Säure gröfsere Ordinaten, als die der flüssigen; bei den beiden letzten Reihen, wo die Säure vorher wiederholt über wasserfreie Phosphorsäure destillirt worden war, trat das Umgekehrte ein. Regnault erklärt diese Anomalieen aus der Gegenwart kleiner Mengen fremdartiger Substanzen, nämlich von kleinen Mengen Wasser in den ersten und kleinen Quantitäten Aceton in den letzten Versuchsreihen.

Spannkraft und Dichte von Dämpfen.

Moritz (1) hat in den Regnault'schen Interpolationsrechnungen für die Spannkraft des Wasserdampfs einen Fehler entdeckt, wonach die Spannung bei 100° sich nicht zu 760^{mm} ergiebt, wie es doch sein soll. Nach gehöriger Verbesserung der Coëfficienten berechnete er die Tafel der Dampfspannungen von Grad zu Grad zwischen 40° und 102° auf's Neue. Die Werthe weichen indefs so wenig von den Regnault'schen ab, dafs wir es genügend erachten, folgenden vergleichenden Auszug aus beiden Tafeln mitzutheilen.

	Regnault	Moritz		Regnault	Moritz
	mm	mm		mm	mm
40°	54,969	54,906	75°	287,898	288,500
45°	71,427	71,390	80°	353,926	354,616
50°	91,965	91,980	85°	432,295	433,002
55°	117,378	117,475	90°	524,775	525,392
60°	148,579	148,786	95°	633,305	633,692
65°	186,601	186,938	100°	760,000	760,000
70°	232,606	233,082	102°	—	816,074

Von A. Benedix (2) sind zahlreiche Messungen der elastischen Kraft des Quecksilberdampfs angestellt worden. Wir können hier weder auf eine Beschreibung der mano-

(1) Petersb. Acad. Bull. XIII, 41. — (2) Pogg. Ann. XCII, 632.

Spannkraft und Dichte von Dämpfen.

metrischen Methode, noch auf die Rechnungsreductionen eingehen, welche beide in der Abhandlung sehr ausführlich mitgetheilt sind. Die Resultate scheinen, wie die folgende Tabelle zeigt, noch wenig übereinstimmend zu sein.

Temperatur	Tensionen							
	Erste Reihe		Zweite Reihe		Dritte Reihe		Vierte Reihe	
	0° (1)	200°	0°	200°	0°	200°	0°	200°
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
190°					30,0		37,5	
200°	50,0	—	48,2	—	38,9		45,0	
210°	60,8	12,2	56,7	8,0	50,2		53,9	9,6
220°	72,9	24,4	66,9	19,0	62,8		65,1	21,8
230°	86,3	37,7	79,7	33,0	77,0		78,4	36,0
240°	101,0	53,4	96,5	51,0	93,5		98,7	51,0
250°	118,8	72,0	116,2	72,1	112,0		112,2	69,7
260°					134,9		134,0	89,1
270°					164,3		160,5	114,7
280°					201,2	165,9	196,0	148,8
290°					248,0	219,6	235,6	195,1
300°					311,5	230,9	287,5	251,6

Brame (2) hat seine Untersuchungen über den Quecksilberdampf unter Anwendung sowohl des »utricularen« Schwefels, als der Joddämpfe als Reagenzien fortgesetzt, ohne jedoch zu wesentlich andern Resultaten zu gelangen, als er in seinen früheren Mittheilungen (3) bekannt gemacht hat. Bei 11°,5 erhob sich die Dampfatmosphäre des Quecksilbers noch auf $1^{m},76$ Höhe. Dafs der Joddampf eine weit enger begrenzte Atmosphäre anzuzeigen scheint, beruht auf der beträchtlichen Dichte des Jod- und Jodquecksilberdampfes, sowie auf der geringen Flüchtigkeit des letztern.

Formeln für das Maximum der Spannkraft und die latente Wärme der Dämpfe.

Rankine (4) hat aus theoretischen Betrachtungen abgeleitet, dafs das Maximum P der Spannkraft eines Dampfes aus der absoluten Temperatur τ nach der Formel

(1) Es ist im Text nicht gesagt, welche Bedeutung diese doppelten Eingänge haben. Offenbar sind die Spannungen von zwei verschiedenen Ausgangspunkten gezählt, so dafs nur die Differenzen zwischen den in zwei benachbarten Verticalreihen auf einander folgenden Zahlen gleich sein müssen. — (2) Compt. rend. XXXIX, 1013; Arch. ph. nat. XXVIII, 43; Pogg. Ann. XCIV, 468; Phil. Mag. [4] IX, 157. — (3) Jahresber. f. 1849, 40; f. 1851, 60. — (4) Phil. Mag. [4] VIII, 530.

$$\log P = A - \frac{B}{\tau} - \frac{C}{\tau^2}$$

Formeln für das Maximum der Spannkraft und die latente Wärme der Dämpfe.

berechnet werden kann, wenn aus drei Beobachtungen die Constanten A, B und C bestimmt sind. Aus obigem Ausdruck folgt :

$$\frac{1}{\tau} = \sqrt{\left\{\frac{A - \log P}{C} + \frac{B^2}{4\,C^2}\right\}} - \frac{B}{2C}$$

und die latente Verdampfungswärme L einer solchen Menge Flüssigkeit, deren Dampfvolum das Volum in flüssiger Form um eine Raumeinheit übertrifft, ergiebt sich

$$\frac{L}{V - v} = P\left(\frac{B}{\tau} + \frac{2\,C}{\tau^2}\right) \log \text{nat. } 10,$$

worin V das Volum der Gewichtseinheit gesättigten Dampfes, v das Volum der Gewichtseinheit Flüssigkeit, L die latente Wärme der Gewichtseinheit Flüssigkeit, in Einheiten des Arbeitsäquivalentes ausgedrückt, bedeuten soll. — Rankine nimmt die absolute Temperatur des Eispunktes zu 274° an, und, ausgehend von Regnault's Messungen (1) der Dampfspannung verschiedener Flüssigkeiten, berechnet er folgende Werthe der Constanten :

Flüssigkeit	A	log B	log C	$\frac{B}{2\,C}$	$\frac{B^2}{4\,C^2}$
Aether . . .	7,1284	3,0596504	4,7065130	0,011275	0,00012712
Schwefelkohlenstoff .	6,8990	3,0520049	4,7078426	0,011044	0,00012197
Alkohol über 0° . .	7,5259	3,0570610	5,2426805	0,003261	0,000010634
Wasser . . .	7,8143	3,1811430	5,0881857	0,0061934	0,000038358
Terpentinöl über 40° .	6,2522	2,9625209	5,3712157	0,0019511	0,0000038067
Chloroform über 70° .	5,8075	2,4007279	5,3919420	0,00051022	0,00000026032
Quecksilber bis zu 358°	7,5243	3,4675637	—	—	—

Bei den Körpern, welche leicht rein darzustellen sind, wie der Schwefelkohlenstoff, schliefst sich auch die Interpolationsformel an die Messung am Engsten an.

Von E. B. Hunt (2) sind allgemeine Betrachtungen über die Cohäsion von Flüssigkeiten, die Aenderung derselben in der Nähe der Oberfläche, und ihren Einflufs auf

(1) Vgl. oben S. 58. — (2) Edinb. phil. J. LVI, 26.

die Verdampfung im Allgemeinen und die Dampfkessel-explosionen insbesondere mitgetheilt worden.

Hypsothermometer. Da es bei einem Hypsothermometer einestheils darauf ankommt, auf sehr kleine Unterabtheilungen eines Grades abzulesen, also den Gradabtheilungen eine bedeutende Länge zu geben, da es aber anderentheils wünschenswerth ist, die Ausdehnung des Instruments möglichst zu beschränken, damit nicht durch die Abkühlung der siedend heifsen Dämpfe Fehler entstehen, hat Walferdin (1), um diese scheinbar einander widersprechenden Anforderungen zu vereinigen, ein Thermometer construirt, dessen Röhre durch eine eingeschaltete weitere Kammer in zwei Abtheilungen getheilt ist. Die untere dient zur Controlirung des Eispunktes, der Quecksilberspiegel tritt sodann in die weitere Kammer, und erst bei der niedersten Temperatur, welche bei hypsometrischen Siedepunktsbestimmungen noch vorkommen kann, in die obere engere Röhre, in welcher ein Grad eine Länge von 18 Millimeter einnimmt. Das ganze Instrument ist nur 210, die untere Röhre 25, die obere 140 Millimeter lang. Auf beiden Röhren sind willkürliche Theilungen in das Glas selbst eingeätzt. Nach einer umfassenden Versuchsreihe ergab sich ein mittlerer Fehler in den Temperaturbeobachtungen von $0^{o},012$, im Druck von $0^{mm},29$.

Hygrometer. Baumhauer (2) hat ein Hygrometer construirt, welches den Feuchtigkeitszustand der Luft nicht nur für sehr kleine bestimmte Zeiträume, sondern auch für längere Perioden im Mittelwerth angeben soll. Die Methode ist die chemische und es wird die Luft mittelst eines constant wirkenden Aspirators durch ein Chlorcalciumrohr gesogen. Um aber die lästigen Wägungen zu umgehen, hat Baumhauer das Chlorcalciumrohr mit einem Aräometer verbunden, welches auf Oel schwimmt, und weil die Anzeigen des

(1) Instit. 1854, 264; Arch. ph. nat. XXVII, 52. — (2) Pogg. Ann. XCIII, 343.

Aräometers an sich durch Einsinken nicht empfindlich genug sind, ist dasselbe an dem kurzen Arm eines Hebels befestigt, dessen längerer sich an einem Gradbogen hinbewegt. Es läfst sich auf diese Art noch eine Gewichtszunahme von 1 Milligramm bequem ablesen. — Der nämliche Apparat mit zwei hintereinander gestellten Aräometern kann nach Baumhauer dienen, gleichzeitig den Gehalt der Luft an Wasserdampf und an Kohlensäure zu bestimmen. Bezüglich der mehrfachen an dem Instrument anzubringenden Correctionen verweisen wir auf die Abhandlung. Hygrometer.

A. Connell (1) hat das Princip des Daniell'schen Hygrometers zu einer neuen Construction verwendet, welche übrigens mit einer von Döbereiner (2) angegebenen Form des Daniell'schen Hygrometers grofse Aehnlichkeit hat. Ein Gefäfs von dünnem Messingblech enthält den Aether und in denselben taucht das Thermometer, an welchem der Thaupunkt abgelesen wird. An den Stiel des Thermometers ist ein Pfropf von Messing gekittet, welcher in die Mündung des Messingbehälters luftdicht eingeschmirgelt ist. Die Verdampfung des Aethers wird durch eine mit dem Behälter communicirende Luftpumpe bewirkt. Connell beobachtete die beiden Temperaturen für den eben sich ansetzenden und den wieder verschwindenden Thau und nahm das Mittel aus beiden als eigentlichen Thaupunkt an. Bezüglich der Details des Apparates und des Experimentirens verweisen wir auf die Abhandlung. Uebrigens ist das Instrument jedenfalls weit unvollkommener, als die von Regnault (3) angegebene verbesserte Form des Daniell'schen Hygrometers.

(1) Phil. Mag. [4] VIII, 81; Arch. ph. nat. XXVII, 134; Instit. 1855, 102; ferner Phil. Mag. [4] IX, 143; Instit. 1855, 111. — (2) Gehler's physik. Wörterbuch, neue Bearbeitung, V, 619. — (3) Ann. ch. phys. [3] XV, 129; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LVI, 171.

Wärmestrahlung.

Provostaye und Desains (1) haben die Veränderungen des Wärmeausstrahlungsvermögens bei steigender Temperatur untersucht, indem sie einen Platinstreifen von 18^{mm} Breite und 75^{mm} Länge mittelst einer Bunsen'schen Batterie auf alle Temperaturen zwischen 100° und 600° brachten. Zwei Thermomultiplicatoren, welche mit einander verglichen waren, empfingen die Strahlen von den beiden Flächen des zuvörderst mit Kienrufs überzogenen Platinstreifens und wurden so gerichtet, dafs die gleichzeitigen Ablenkungen gleich waren. Alsdann wurde die eine Seite des Streifens mit einer anderen Substanz, z. B. mit bors. Bleioxyd überzogen und das Platin wieder, wie vorher, successive auf die Temperaturen von 100, 300 und 400 Grad gebracht. Die Vergleichung der Ablenkung an beiden Galvanometern unter diesen Umständen liefs erkennen, ob das Ausstrahlungsvermögen des Bleisalzes sich mit der Temperatur änderte, da das des Kienrufses als constant zu betrachten ist. Provostaye und Desains fanden bei 100° das Ausstrahlungsvermögen von Kienrufs und Bleisalz gleich, bei 550°, also bei anfangendem Rothglühen, das des letzteren nur 0,75 des ersteren; nach der Abkühlung auf 100° hatte sich die Gleichheit wieder hergestellt. Darum sind die genannten Forscher der Ansicht, dafs nicht sowohl eine Aenderung in der Beschaffenheit der Oberfläche, als vielmehr in der Natur der Wärmestrahlen jene Verschiedenheit bedinge. Sie führen noch gelegentlich an, dafs die von der blanken Platinfläche ausgehenden Wärmestrahlen im Verhältnifs 0,39 durch eine Glasplatte drangen, während die von der Schichte von bors. Bleioxyd ausgestrahlte Wärme nur im Verhältnifs 0,22 bis 0,23 durchging.

Mit Rücksicht auf die im vorjährigen Berichte (2) erwähnte Discussion zwischen Provostaye und Desains

(1) Compt. rend. XXXVIII, 440; Instit. 1854, 81. — (2) Jahresber. f. 1853, 100 bis 102.

einerseits und Melloni andererseits über die Frage, ob das Steinsalz Wärmestrahlen jeder Temperatur in gleicher Menge durchlasse, ist anzuführen, dafs der letztgenannte, nun verstorbene Physiker (1) nochmals zu beweisen gesucht hat, dafs die von jenen behauptete ungleiche Durchgangsfähigkeit nicht stattfinde und der Irrthum aus zu grofser Annäherung der Steinsalzplatten an die Wärmequelle hervorgegangen sei. Wärmestrahlung.

Knoblauch (2) hat seine Untersuchungen über den Durchgang der strahlenden Wärme durch Krystalle fortgesetzt. Natürliche (unpolarisirte) Wärme geht, wie schon die frühere Arbeit (3) auswies, in anderer Menge durch optische einaxige Krystalle in Richtung der optischen Axe, als senkrecht gegen diese Richtung. Polarisirte Strahlen gehen in allen Richtungen in gleicher Quantität durch, wenn ihre Schwingungen rechtwinkelig zur optischen Axe stehen (ordentlicher Strahl), also z. B. nach der Richtung der optischen Axe in gleicher Menge bei jedem Azimut. Dagegen wird der Unterschied der Quantität am Gröfsten für winkelrecht gegen die Axe gerichtete Strahlen, je nachdem die geradlinigen Schwingungen parallel oder rechtwinkelig zur Axe stehen. In diesem Falle ist auch der Unterschied in der Qualität der Strahlen nach dem Durchgang durch den Krystall am Gröfsten, was sich durch ihre ungleiche Durchgangsfähigkeit durch verschiedene, aus gefärbten Gläsern bestehende Prüfungsplatten verräth.

Bezüglich der optisch einaxigen Krystalle hat Knoblauch zu den früher publicirten Beobachtungen am Bergkrystall, Beryll und Turmalin, noch andere am Amethyst und Idokras zugefügt. Die quantitativen Verhältnisse waren folgende (4) :

(1) Compt. rend. XXXVIII, 429. — (2) Pogg. Ann. XCIII, 161; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLIII, 124; Sill. Am. J. [2] XIX, 110. — (3) Jahresber. f. 1852, 65. — (4) Die Zeichen haben die nämliche Bedeutung, wie in dem früheren Berichte (f. 1852). N bedeutet natürliche Wärme, welche parallel der Axe, N' natürliche Wärme, welche winkelrecht zur Axe durchgeht.

Wärmestrahlung.

Krystalle	rechtwinkelig zur Axe O	rechtwinkelig zur Axe E	O parallel der Axe
Amethyst . . .	100	97	100
Idokras . . .	100	79	100

Natürliche Wärme ging durch den Idokras parallel und rechtwinkelig zur Axe im Verhältnifs von 100 : 78. Die qualitativen Verschiedenheiten der durchgegangenen Wärmestrahlen drücken sich in folgenden Mengen aus, welche von 100 aus den Krystallen hervorkommenden und auf die Prüfungsplatten fallenden Strahlen noch durch diese hindurchgingen.

Prüfungsplatten	Amethyst O	Amethyst E
Rothes Glas	48	56
Grünes Glas	21	16
Blaues Glas	37	44
Gelbes Glas	65	68

Prüfungsplatten	Erster Idokras				Zweiter Idokras	
	O	E	N	N′	O	E
Gelbes Glas . .	86	59	78	68	74	57
Blaues Glas . .	45	67	37	43	38	71
Grünes Glas . .	18	36	11	16	28	51
Rothes Glas . .	59	38	65	54	64	42

Die Zahlen für den Idokras unter O und N müfsten übereinstimmen, wenn nicht individuelle Eigenschaften des Krystalls und Versuchsfehler störend eingewirkt hätten. Die Werthe unter O sind Mittel beim ersten Idokras aus fünf, beim zweiten aus drei Angaben, welche Knoblauch mitgetheilt hat. Ebenso sind die Werthe unter E beim zweiten Idokras Mittel aus drei Reihen.

Nach dieser vollständigen Analogie des optischen Verhaltens mit dem thermischen bei einaxigen Krystallen liefsen sich die Resultate, welche optisch zweiaxige Krystalle geben würden, mit hoher Wahrscheinlichkeit vorhersehen. Dieselben lassen sich in dem einfachen Satze zusammenfassen, dafs natürliche Wärme in Richtung der drei Elasticitätsaxen sowohl in verschiedener Quantität, als auch mit ungleicher Qualität (mit verschiedener thermischer Färbung) einen optisch zweiaxigen Krystall durchdringt; dafs ferner

polarisirte Strahlen in jeder der drei Richtungen quantitativ und qualitativ verschieden durch den Krystall gehen, je nach dem Azimut der Schwingungsrichtung. Die Beobachtungen, welche diesen Satz zur Gewifsheit erheben, stellte Knoblauch an gelbem Schwerspath, röthlich-gelbem Topase, gelbgrüner Hornblende, zwei Pistaciten, zweiaxigem Glimmer (zur Vergleichung wurde auch einaxiger Glimmer geprüft) von verschiedener Dicke, Dichroït, blauem Topase und einem Zwilling von Diopsid an. Es sollen in den folgenden Uebersichten M, S, N die von 100 auffallenden Strahlen parallel der Mittellinie, Supplementarlinie oder Normale den Krystall durchdringende Strahlenmenge bedeuten, indem wir zugleich noch M_s und M_n, S_m und S_n, N_m und N_s unterscheiden, je nachdem die Schwingungen des polarisirten Lichtes im ersten Falle nach S oder N, im zweiten nach M oder N, im dritten nach M oder S gerichtet sind. Die Resultate Knoblauch's sind im Wesentlichen folgende:

Wärmestrahlung.

	$M_n : M_s$
Gelber Schwerspath	100 : 112
Röthlich-gelber Topas	100 : 96
Gelbgrüne Hornblende	100 : 133
Pistacit	100 : 146
Zweiaxiger Glimmer	100 : 109

Die modificirte Quantität der Strahlen drückt sich in folgenden Angaben der Mengen von M_n und M_s aus, welche noch von 100 aus dem Krystall hervorgegangenen Strahlen durch die Prüfungsplatten drangen:

Krystalle	Prüfungsgläser							
	Roth		Gelb		Grün		Blau	
	M_n	M_s	M_n	M_s	M_n	M_s	M_n	M_s
Gelber Schwerspath . .	48	48	59	60	18	17	39	39
Röthlich-gelber Topas .	49	45	58	60	11	16	44	34
Gelbgrüne Hornblende .	61	53	97	71	4	17	29	41
Pistacit	66	44	53	59	12	16	47	36
Zweiaxiger Glimmer .	52	43	61	67	14	17	42	37

Natürliche Wärme durchdrang zwei aufeinander gelegte gleiche Pistacitplatten parallel der Mittellinie, je nachdem

Wärmestrahlung.

die Axenebenen gekreuzt oder parallel waren, im Verhältnifs von M' : M = 100 : 130, und die Prüfungsplatten gaben folgende qualitative Unterschiede zu erkennen

	Prüfungsgläser			
	Roth	Gelb	Grün	Blau
M'	62	41	10	42
M	40	88	24	27

Die Leichtigkeit, mit welcher der Glimmer durch Uebereinanderlegen mehrerer Platten in verschiedenen Dicken zu erhalten ist, gab Knoblauch (1) Veranlassung, den Einflufs der Dicke auf den Durchgang der Wärme durch Krystallplatten zu prüfen. Es wird genügen, wenn wir hier das allgemeine Resultat anführen, dafs alle Verschiedenheiten in Quantität und Qualität des Durchgangs sich bei wachsender Dicke in zunehmendem Mafse ausprägten. Während eine dünne Glimmerplatte noch keinen vom Azimut der Polarisation abhängigen thermischen Polychroïsmus erkennen liefs, war derselbe bei Platten von etwa sechsfacher Dicke in deutlich ausgesprochenem Grade vorhanden.

Bei dem Dichroït fand Knoblauch M : S = 100 : 36; M : N = 100 : 46; S : N = 100 : 139. Das letztere Verhältnifs berechnet sich aus den beiden ersteren S : N = 100 : 128. Ein Würfel von blauem Topas liefs die natürliche Wärme in folgenden Verhältnissen durch :

M : S = 100 : 182; M : N = 100 : 104; S : N = 100 : 79.

Die qualitativen Unterschiede drücken sich in folgenden Werthen aus :

	Dichroït		
	M	S	N
Rothes Glas . .	53	52	54
Gelbes Glas . .	75	30	69
Grünes Glas . .	28	18	21
Blaues Glas . .	17	60	24

(1) Bei einaxigem Glimmer war Quantität und Qualität der längs der Axe durchgehenden Strahlen vom Azimut der Polarisation unabhängig.

	Topas		
	M	S	N
Rothes Glas . .	40	41	40
Gelbes Glas . .	51	52	50
Grünes Glas . .	17	18	15
Blaues Glas . .	37	35	36

Knoblauch bemerkt zwar, dafs die qualitativen Unterschiede der durch den Topas gegangenen Strahlen deutlich vorhanden seien, indessen überschreiten die Verschiedenheiten in obigen Werthen doch kaum die von Knoblauch selbst eingeräumte Fehlergrenze. Versuche mit polarisirter Wärme ergaben für den Topas Folgendes :

$M_n : M_s = 100 : 51$; $S_n : S_m = 100 : 100$; $N_m : N_s = 100 : 57$

	M_n	M_s	S_n	S_m	N_m	N_s
Rothes Glas . .	37	40	34	35	34	34
Gelbes Glas . .	53	48	51	51	49	46
Grünes Glas . .	16	18	16	19	17	18
Blaues Glas . .	33	39	32	33	32	37

Auch hier sind die qualitativen Unterschiede nicht sehr bedeutend.

Bei dem *Diopsid*, welcher die gewöhnliche Zwillingsbildung zeigte, lagen die vier optischen Axen in einer Ebene, und dieser parallel wurden zwei Seiten des Krystallwürfels geschnitten, welcher zu den Versuchen diente. Die übrigen vier Flächen standen rechtwinkelig zur Axenebene, zwei zugleich rechtwinkelig auf der Halbirungslinie der beiden Mittellinien, und zwei auf der Halbirungslinie der beiden Supplementarlinien des Zwillings, und danach ist für diesen Krystall den Buchstaben M und S eine modificirte Bedeutung beizulegen. Die Resultate sind folgende :

1. bei Anwendung natürlicher Wärme :

$M : S = 100 : 34$; $M : N = 100 : 58$; $S : N = 100 : 146$

	M	S	N
Rothes Glas . .	39	18	28
Gelbes Glas . .	44	26	38
Grünes Glas . .	20	26	22
Blaues Glas . .	32	22	29

2. bei Anwendung polarisirter Wärme :

$M_n : M_s = 100 : 207$; $S_n : S_m = 100 : 67$; $N_m : N_s = 100 : 100$

Wärmestrahlung.

	M_n	M_s	S_n	S_m	N_m	N_s
Rothes Glas . .	15	37	31	12	26	26
Gelbes Glas . .	42	50	48	37	41	41
Grünes Glas . .	36	19	18	45	27	30
Blaues Glas . .	35	31	33	40	24	24

Einen dritten Abschnitt seiner Arbeit widmet Knoblauch der Diathermasie regulärer Krystalle, insbesondere von röthlich-violettem Flufsspath und blaugestreiftem Steinsalz. Er findet, dafs auch bei Krystallen dieses Systems quantitative und qualitative Verschiedenheit des Wärmedurchgangs stattfinden kann, vorausgesetzt, dafs die Homogenität durch Schichtungen und Streifungen gestört ist. Von der Mittheilung der in diesen Fällen erhaltenen Zahlenwerthe können wir absehen, da sie keinem constanten physikalischen Character angehören. Besonders starke Unterschiede des Wärmedurchgangs zeigte der Achat, je nachdem die Wärmestrahlen parallel oder rechtwinkelig zu der schwach angedeuteten Schichtung gerichtet war. Die Mengen durchgehender Wärme verhielten sich bei einem gelben Exemplar wie 100 : 7, bei einem weifsen wie 100 : 6.

Mittlere Tagestemperatur.

H. Schlagintweit (1) hat die folgende Formel aufgestellt für Berechnung des wahren Tagesmittels aus den Temperaturextremen und der Wärme um 9 Uhr Morgens:

$$T = 0{,}4\,M + 0{,}5\,m + 0{,}11 \,.\, IX$$

und eine vergleichende Zusammenstellung der nach verschiedenen Stundencombinationen berechneten Mittel für mehrere Stationen gegeben.

Bravais (2) macht auf den Vorzug aufmerksam, welchen die Beobachtungen der Lufttemperaturen dadurch gewinnen, dafs man das Thermometer im Kreise schwenke. Die Reibung der Luft auf das Thermometer äufsere auf keinen Fall einen erwärmenden Einflufs, welcher $\frac{1}{25}$ Grad übersteige.

(1) Pogg. Ann. XCII, 467. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 1077; Pogg. Ann. XCIII, 160.

Temperatur des Bodens und der Luft.

Rozet (1) stellte Beobachtungen über die Temperaturunterschiede des Bodens und der untersten Luftschichte während des Tages an. Obgleich sich verschiedene Bodenarten sehr ungleich erwärmen, bleibt doch für alle das Gesetz der Temperaturunterschiede zwischen Boden und Luft das nämliche. An einem heiteren wolkenlosen Tage ist die Differenz zur Zeit des Sonnenaufgangs Null, der Boden erwärmt sich aber alsbald mehr als die Luft und der Unterschied nimmt zu bis um 2¼ Uhr Nachmittags; dann nimmt er mit gleicher Stetigkeit wieder ab, ist eine Stunde nach Sonnenuntergang Null geworden, und bleibt so während der Nacht. Nur viermal im Laufe seiner zahlreichen Beobachtungen fand Rozet die Bodentemperatur bei Sonnenaufgang 1° bis 2° niedriger als die der Luft. Bei Sonnenuntergang beträgt der Unterschied meist nur noch 1°,5 bis 0°,5. Die gröfsten Differenzen zur Nachmittagszeit waren im März durchschnittlich 9°, im Mai 11°,5, im Juni und Juli 14°. — An heiteren Tagen bringt eine halbstündige Bedeckung der Sonne durch eine Wolke schon eine sehr merkliche Verminderung der Temperaturunterschiede zwischen Boden und Luft hervor.

Malaguti und Durocher (2) haben Untersuchungen über den nämlichen Gegenstand angestellt, welche zwar im Wesentlichen Rozet's Resultate bestätigten, aber aufserdem ergaben, dafs im Winter das von Letzterem aufgestellte Gesetz sich nicht mehr bewährt. In den Monaten December, Januar und Februar blieben zu Rennes die Maxima eines 3^{mm} tief in den Boden gesenkten Thermometers 0°,2 bis 1°,7 unter dem Maximum der Lufttemperatur. Die Minima des Bodens lagen dann aber weniger tief, als die der Luft. Ueberhaupt überstiegen die Maxima des Bodens die der Luft nur bei unmittelbar einwirkender Sonnenstrahlung. Das Mittel der Maxima an 7 Tagen (im April) betrug

(1) Compt. rend. XXXVIII, 666; Instit. 1854, 180. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 785.

Temperatur des Bodens und der Luft.

in der Luft	18°,8
8^{mm} tief im Boden im Schatten nach N.N.O.	12°,4
„ „ bei freier Strahlung	27°,8
„ „ an dem Fuſs einer Mauer nach S.S.W.	32°,2

Die oben genannten Forscher glauben sich auſserdem überzeugt zu haben, daſs die mittlere Temperatur der obersten Bodenschichte nicht nur im Jahre, sondern in sämmtlichen einzelnen Monaten etwas höher liegt, als die der Luft.

Die genannten Forscher fanden die mittlere Jahrestemperatur des Bodens zu Rennes unmittelbar unter der Oberfläche etwa 3° höher, als die der Luft. Von der Oberfläche bis zu 10 Centimeter Tiefe vermindert sie sich ziemlich rasch, dann langsamer bis zu einigen Meter Tiefe, wo sie der mittleren Lufttemperatur gleich kommt, um von da aus für jede 30 Meter weitere Tiefe um 1° anzuwachsen.

Temperatur der Quellen.

Hallmann (1) hat in einer kurzen Notiz Nachricht von dem Hauptinhalt einer besonderen Schrift (2) gegeben, worin er die Resultate fünfjähriger sorgfältiger Beobachtungen an sieben Quellen des Rheinischen Grauwackegebirges niedergelegt hat. An vier Quellen, welche er meteorologische nennt, fand er die Ansicht Buch's bestätigt, wonach die Abweichung des Quellmittels vom Luftmittel durch die Regenvertheilung im Jahre bedingt ist. Bei drei anderen war das Mittel Jahr aus Jahr ein durch den Einfluſs der inneren Erdwärme erhöht. Hallmann nennt diese Quellen meteorologisch-geologische. Rein geologische kommen unter den von ihm untersuchten nicht vor.

A. Schlagintweit (3) hat eine Fülle interessanter Beobachtungen über die Temperatur des Bodens und der Quellen in den Alpen publicirt, welche mit zweckmäſsig eingerichteten Geothermometern angestellt waren. Das Uebergewicht der Bodentemperatur bei freier Einstrahlung über die Lufttemperatur stellte sich auch in dieser Unter-

(1) Pogg. Ann. XCII, 658. — (2) Die Temperaturverhältnisse der Quellen, eine meteorologische Untersuchung mit 12 Curventafeln. Berlin 1854. — (3) Pogg. Ann. Ergänzungsband IV, 576.

suchung im Allgemeinen heraus und die Differenzen waren in grofsen Höhen oft sehr beträchtlich, wodurch das Gedeihen, zugleich aber auch der niedrige rasenartige Wuchs der höchsten Alpenpflanzen sich erklärt. Mit zunehmender Höhe nehmen im Allgemeinen die Temperaturen des Bodens und der Luft (1° auf 500 bis 550 Par. Fufs) rascher ab, als die der Quellen (1° auf 700 bis 730 Par. Fufs.)

Adie (1) hat aus Temperaturbeobachtungen von Flüssen und Bächen im Winter geschlossen, dafs das Grundeis in denselben dadurch entstehe, dafs die an der Oberfläche gebildeten Eisstücke durch die Strömung in die Tiefe gerissen werden und am Boden haften bleiben.

Bewegungslehre. Die Natur der Kräfte.

E. B. Hunt (2) hat allgemeine Betrachtungen über die Natur der Kräfte angestellt. Er verwirft die Theorie von Boscovich, welche einen Wechsel von Sphären der Anziehung und Abstofsung in der unmittelbaren Umgebung der kleinsten Theilchen annimmt, sowie die Theorie der Kraftlinien von Faraday, zollt dagegen der Theorie Mossotti's Beifall, welche den Atomen bestimmte Gestalt anweist und das Newton'sche Gesetz auf zwei verschiedene Arten von Materie anwendet, welche wie die beiden entgegengesetzten Electricitäten nebeneinander gelagert die kleinsten Theilchen der Körper bilden sollen.

Gleichgewicht starrer Körper. Anziehung von Ellipsoïden.

Collins (3) hat das Problem der Anziehung der Ellipsoïde geometrisch behandelt, und ist zu folgenden Resultaten gelangt: 1) Die Anziehung eines Ellipsoïds gegen einen Punkt auf oder innerhalb seiner Oberfläche und in der Richtung senkrecht gegen einen Hauptschnitt ist dem Abstand des Punktes von dem Hauptschnitt proportional. 2) Eine ellipsoïdische Schale, welche von zwei ähn-

(1) Edinb. Phil. J. LVI, 224. — (2) Sill. Am. J. [2] XVIII, 237. — (3) Phil. Mag. [4] VII, 401; VIII, 223.

Anziehung von Ellipsoïden.

lichen ellipsoïdischen Flächen begrenzt ist, übt keine Anziehung auf irgend einen Punkt innerhalb beider Flächen oder auf der innersten Fläche aus. 3) Die Anziehung eines Ellipsoïds auf irgend einen Punkt auf oder innerhalb seiner Oberfläche kann aus der Anziehung des nämlichen Ellipsoïds auf einen Punkt am Ende einer Axe sofort abgeleitet werden. 4) Sind a, b, c die Halbaxen eines homogenen flüssigen Ellipsoïds, A, B, C die Kräfte, welche auf Punkte an den Enden von a, b, c wirken, theils herrührend von der Anziehung des Ellipsoïds, theils von Centrifugalkräften wegen der Rotation um eine jener Axen, oder von äufserer Anziehung, welche nach einem festen Punkt gerichtet und Function des Abstands von diesem Punkt ist, so behauptet das Ellipsoïd seine Form, wenn $Aa = Bb = Cc$. 5) Wenn R und r die Halbmesser zweier homogenen concentrischen Kugeln sind, A und a die Anziehungen jeder derselben auf einen Punkt auf der Oberfläche der andern, so ist $A:a = R^2 : r^2$, welches auch die Form der Abhängigkeit zwischen Anziehung und Abstand ist.

Biegung und Torsion fester Körper.

Saint-Venant (1) hat der Biegung der Prismen eine mathematische Untersuchung gewidmet für den Fall, dafs das eine Ende eingespannt ist, am andern Ende aber eine Kraft, nicht in Richtung einer der Hauptaxen des Querschnittes, sondern schief gegen dieselben geneigt, aber rechtwinkelig gegen die Längsaxe des Prisma wirkt. Wenn der Querschnitt des Prisma nicht, wie der Kreis oder das Quadrat, gleiche Trägheitsmomente in Beziehung auf jede durch den Mittelpunkt gelegte Axe hat, so besitzt das Prisma immer eine Ebene der leichtesten Biegung und eine rechtwinkelig dazu gestellte Ebene schwerster Biegung. Daraus erklärt sich, dafs, wenn die biegende Kraft nicht nach einer dieser Hauptebenen gerichtet ist, die Biegungsebene immer von der Wirkungsebene der Kraft abweicht. Ist α der Winkel der Kraft, β derjenige der Biegungsebene

(1) Instit. 1854, 396.

mit einer jener Hauptebenen, sind ferner J und J' die Trägheitsmomente des Querschnittes in Beziehung auf seine beiden Hauptaxen, so findet Saint-Venant die Relation : Biegung und Torsion fester Körper.

$$\tan \beta = \frac{J}{J'} \tan \alpha .$$

Ist ferner M das angewendete Biegungsmoment, E der Elasticitätscoëfficient der Dehnung, ϱ der Halbmesser der Krümmung, welche die Längsaxe des Prisma annimmt, so ergiebt sich

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{M}{E} \sqrt{\frac{\cos^2 \alpha}{J} + \frac{\sin^2 \alpha}{J'}} .$$

Wenn der Umfang des Querschnittes eine Ellipse ist, oder man eine Ellipse construirt, deren Axen den Quadratwurzeln aus den Trägheitsmomenten des Querschnittes um die beiden Hauptaxen umgekehrt proportional sind, so findet man die Lage der Biegungs- gegen die Kraftebene durch eine einfache Construction, da die beiden Richtungen stets conjugirte Durchmesser der Querschnittsellipse sind.

Wirkt z. B. die Kraft auf ein Prisma mit rechteckigem Querschnitt in der Richtung einer Diagonale, so geht die Biegungsebene durch die andere Diagonale.

Bezeichnet R die gröfste Dehnungskraft, welche man ohne Gefahr des Zerreifsens auf die Einheit des Querschnitts wirken lassen kann, ist also $\frac{R}{E}$ die Grenze der Dehnung, so mufs für ein Element des Querschnittes, dessen Coordinaten y und z sind, die Bedingung :

$$M = \text{oder} < \text{als das Maximum von } \frac{R}{\frac{\cos \alpha}{J} z + \frac{\sin \alpha}{J'} y}$$

erfüllt sein. Dies führt zum Beispiel für ein Prisma von rechteckigem oder elliptischem Querschnitt, wenn die Hauptdimensionen b und c sind, zu den Relationen für die Grenze der Haltbarkeit :

$$M \overset{=}{<} \frac{R\, b^2\, c^2}{6\,(b \cos \alpha + c \sin \alpha)}; \quad M \overset{=}{<} \frac{R\, \pi\, b^2\, c^2}{32 \sqrt{b^2 \cos^2 \alpha + c^2 \sin^2 \alpha}}$$

Biegung und Torsion fester Körper.

Wenn bei einem nicht prismatischen Körper mit geradliniger Axe die Hauptaxen der verschiedenen Querschnitte nicht in die nämliche Ebene fallen, so nimmt auch die Biegungsebene von Querschnitt zu Querschnitt eine andere Richtung an, die Längsaxe wird zur doppeltgekrümmten Curve.

Der Widerstand gegen die Torsion und gegen das Brechen durch Torsion nimmt, wie Saint-Venant in einem zweiten Abschnitt seiner Untersuchung zeigt, bei gleichem Umfange des Querschnittes ab, wenn das Trägheitsmoment desselben wächst. Der kreisförmige Querschnitt leistet also unter übrigens gleichen Umständen in jenen beiden Beziehungen den gröfsten Widerstand.

In einer weiteren Untersuchung ermittelt Saint-Venant (1) die vortheilhafteste Form, welche Prismen zu geben ist, welche der gleichzeitigen Einwirkung von Biegungs- und Torsionskräften unterworfen sind. Es würde indessen nicht wohl gelingen, die Resultate dieser Untersuchung in einem Auszug von dem hier statthaften Umfange verständlich darzulegen, wefshalb wir bezüglich derselben auf die Abhandlung selbst verweisen müssen.

Die Arbeiten Saint-Venant's über Torsion von Prismen haben Cauchy (2) Veranlassung gegeben, Untersuchungen über den nämlichen Gegenstand anzustellen. Wir müssen auf die Abhandlung selbst verweisen, da die analytischen Entwicklungen Cauchy's nicht sowohl zu neuen Thatsachen von physikalischer Bedeutung, als nur zu einigen Verallgemeinerungen der bekannten Sätze und zu Abkürzungen der Rechnung geführt haben.

Saint-Venant (3) theilt neue Entwicklungen über die Form der Querschnitte in dem Falle mit, wenn Prismen gebogen werden. Dieselben bleiben eben und normal zur Biegungscurve, wenn diese ein Kreis ist; aber diese

(1) Instit. 1854, 428. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 326; Instit. 1854, 82. — (3) Compt. rend. XXXIX, 1027; Instit. 1854, 220.

einfachen Verhältnisse ändern sich bei ungleichmäfsiger Biegung, d. h. wenn die Biegungscurve eine andere, als die Kreisform hat. Saint-Venant hat die Gestalt berechnet, welche die Querschnitte unter solchen Umständen erhalten, sowie die Neigung, welche die einzelnen Elemente derselben gegen die Längsfasern annehmen, aus welchen man sich das Prisma bestehend denken kann; endlich die Gröfsen, um welche die einzelnen Fasern sich gegeneinander verschieben, um aus diesen Verschiebungen und den Ausdehnungen die Bedingungen des Widerstands gegen den Bruch abzuleiten. Auf die Rechnungen selbst können wir an dieser Stelle nicht eingehen.

Silbermann (1) hat die Längenveränderung der Mafsstäbe bestimmt, welche eintritt, wenn dieselben aus der horizontalen in die verticale Lage gebracht werden. Diese Veränderung hat natürlich entgegengesetztes Zeichen, je nachdem die Stäbe am oberen Ende aufgehängt oder am unteren unterstützt werden. Silbermann fand, dafs prismatische Mafsstäbe für 1 Meter Länge sich um folgende Gröfsen durch die Einwirkung ihres eigenen Gewichts veränderten: Dehnung von Mafsstäben.

Mafsstab	von Bronze	± 0,00341	Millimeter
»	von Platin	± 0,02305	»

Wenn die Stäbe nach der verticalen Aufstellung sanft in die Horizontale umgelegt wurden, war ein nicht unbeträchtlicher Rest der Verlängerung und ein noch beträchtlicherer der Verkürzung sichtbar. Der genannte Physiker glaubt, dafs auch bei raschen Temperaturänderungen die entsprechende Längenänderung nicht sofort erfolge und dafs die Nichtbeachtung dieses Umstandes eine Fehlerquelle bei Basismessungen gewesen sei.

Roxburgh (2) hat dem Cartesianischen Barometer (bestehend aus einem Quecksilberbarometer, auf dessen Gleichgewicht tropfbar flüssiger und gasförmiger Körper. Barometer.

(1) Compt. rend. XXXVIII, 825; Instit. 1854, 168. — (2) Phil. Mag. [4] VII, 410.

oberen, in einem weiteren Gefäfse endigenden Spiegel eine Wassersäule aufgesetzt ist, deren obere Fläche in einem engen Rohre auf und ab geht, so dafs der gröfsere Theil des Luftdrucks zwar durch Quecksilber im Gleichgewicht gehalten wird, die Veränderungen aber wegen des sehr verschiedenen unteren und oberen Querschnitts der Wassersäule sehr vergröfsert beobachtet werden) einen höheren Grad der Genauigkeit und Dauer dadurch verliehen, dafs er das Wasser durch eine Chlorcalciumlösung ersetzte, welche bei den gewöhnlichen Temperaturen nur eine äufserst schwache Dampfspannung besitzt und auch die Quecksilberoberfläche nicht angreift. Jeder heftige Windstofs brachte an diesem Barometer eine deutlich erkennbare Wirkung hervor.

Eine zweckmäfsige Vorrichtung zum Auskochen der Barometer, sowie Bemerkungen über die Anfertigung von Barometern überhaupt, sind von L. G. Treviranus (1) mitgetheilt worden.

Gleichgewicht schwimmender Körper.

Bouniakowsky (2) hatte gezeigt, dafs die Anzahl der Gleichgewichtslagen eines im Wasser schwimmenden dreiseitigen Prisma 15 nicht überschreiten kann. Nach Davidov (3) reducirt sich diese Zahl auf 12.

Erzeugung eines luftleeren Raumes durch Kohlensäure.

C. Brunner (4) hat eine Methode angegeben, einen luftleeren Raum durch Anwendung von Kohlensäure zu erzeugen (5). Unter eine Glocke mit aufgeschliffenem Rande wird Schwefelsäure und aufserdem auf einer mit Fliefspapier belegten Schale eine gewisse Quantität trockenen Aetzkalkes gebracht und dann Kohlensäure zugeleitet, bis dieselbe alle atmosphärische Luft durch eine zweite Oeffnung verdrängt hat. An letzterer ist schon zuvor ein Barometerrohr angebracht, welches nun mit seinem unteren Ende unter Quecksilber getaucht wird. Zugleich wird die

(1) Dingl. pol. J. CXXXII, 187. — (2) Jahresber. f. 1851, 80. — (3) Petersb. Acad. Bull. XIII, 153. — (4) Pogg. Ann. XCIV, 523 (aus den Mittheilungen d. Berner naturf. Gesellsch.); Arch. ph. nat. XXIV, 164; Sill. Am. J. [2] XVIII, 416. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 93.

Zuleitung der Kohlensäure unterbrochen, dagegen aus einem schon vorher mit der Glocke in Verbindung gesetzten, oben zur Kugel erweiterten Glasrohr durch Erhitzen mit der Weingeistlampe Wasser über den in der Schale enthaltenen Aetzkalk gegossen, welches durch die Wirkung des Fliefspapiers sich noch gleichmäfsiger verbreitet. Mit der Befeuchtung tritt rasch auch die Absorption der Kohlensäure ein. Die Quecksilbersäule im Barometerrohr erhebt sich in wenigen Minuten bis nahe zum äufseren Barometerstand, und auch die etwa 12^{mm} Unterschied, welche noch vom Wasserdampfe herrühren, verschwinden innerhalb etwa zwei Stunden zum gröfsten Theil. Brunner ist es häufig gelungen, die Tension unter der Glocke bis auf 1^{mm} Quecksilberdruck zu vermindern. Auf die Beschreibung der verschiedenen von ihm abgeänderten Apparate und die Aufzählung der empfohlenen Vorsichtsmafsregeln gehen wir hier nicht ein. Erzeugung eines luftleeren Raumes durch Kohlensäure.

Nach früheren Mittheilungen (1) hatte Natterer einen Gasverdichtungsapparat construirt, in welchem er Stickstoffgas, Sauerstoffgas, atmosphärische Luft, Wasserstoffgas und Kohlenoxyd in den tropfbarflüssigen Zustand überzuführen gedachte. Dies gelang ihm nun zwar nicht, obgleich er den Druck bis zu 3000 Atmosphären steigerte, allein die Versuche lieferten doch insofern ein interessantes Resultat, als sie zeigten, dafs die genannten Gase bei jenen hohen Pressungen bei weitem nicht mehr dem Mariotte'schen Gesetze folgen, sondern in der Dichte sehr beträchtlich hinter dem Drucke zurückbleiben. Natterer (2) hat in einer neueren Arbeit die Beziehung zwischen dem Druck und der Anzahl der in einem nämlichen Raume enthaltenen Volume für die oben genannten Gase, von dem Drucke von 2790 Atmosphären an bis zu Null herab, studirt. Nachdem die Verdichtungsflasche bis zu jener höchsten Pressung Gasverdichtung.

(1) Jahresber. f. 1851, 59. — (2) Wien. Acad. Ber. XII, 199; Pogg. Ann. XCIV, 436; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 673.

Gasverdichtung.

gefüllt war, liefs Natterer durch einen Hahn successive jedesmal 10 Volume (den Raum der Verdichtungsflasche als Volumeinheit genommen) unter eine calibrirte Glocke ausströmen, welche durch eine geeignete Mechanik sich stetig so über den Flüssigkeitsspiegel hob, dafs das aufgenommene Gas stets unter dem atmosphärischen Drucke stand und gemessen wurde. Um den nach jeder dieser successiven Entleerungen in der Flasche noch vorhandenen Druck zu messen, war ein Cylinderventil mit Liederung an dem Hals der Flasche angebracht, ähnlich den Mefsventilen an den hydraulischen Pressen, nur dafs der Ventilcylinder nicht unmittelbar belastet war, sondern durch eine doppelte Hebelverbindung niedergedrückt wurde. Ein Gewicht von 462 Milligrammen in der Wagschale des letzten Hebels entsprach einem Druck von 1 Atmosphäre auf den Querschnitt des Ventilcylinders. Zur Ueberwindung der Reibung desselben in der Ventilbohrung waren etwa 10 Atmosphären Druck erforderlich. Die Tabellen, welche Natterer mittheilt, geben von 10 zu 10 Volumen die Druckkräfte für Wasserstoffgas, Stickstoffgas, atmosphärische Luft und Kohlenoxyd zwischen den Grenzen von 0 und 2790 Atmosphären, für Sauerstoffgas zwischen den Grenzen von 0 und 1354 Atmosphären. Durch Interpolation haben wir die folgenden Werthe abgeleitet :

	Volume				
Druck in Atmosphären	Wasserstoffgas	Sauerstoffgas	Stickstoffgas	Atmosphär. Luft	Kohlenoxyd
2790	1008	—	705	726	727
2500	977,5	—	684	704	708
2000	899	—	641	661	669
1500	776	—	590	607	617
1354	—	657	—	—	—
1000	623	595	519	527	544
500	396	439	381	396	412
100	98	100	99	100	100
50	50	50	50	50	50
0	0	0	0	0	0

Bewegung starrer Körper.

Popov (1) hat die auf das Gleichgewicht elastischer Körper und auf die Bewegung von Flüssigkeiten bezüglichen Differenzialgleichungen integrirt.

Reibung des Eisens bei magnetischem Druck.

Nicklès (2) hat den Reibungscoëfficient des Eisens auf Eisen bei Druckkräften, welche durch die magnetische Anziehung hervorgebracht sind, gemessen. Morin giebt in seiner Mechanik den Coëfficient der gleitenden Reibung von Eisen auf Eisen zu 0,33, Barral den Coëfficienten bei magnetischem Druck = 0,31 an; Nicklès fand, indem er die Polflächen von Electromagneten auf geglätteten Eisenbahnschienen gleiten liefs, folgende Werthe :

Reibungscoëfficient	Magnetischer Druck	Druck durch Gewichte
bei trocknen Polflächen	0,30	0,26
bei benetzten Polflächen	0,27	0,25

Transversaler Stofs gegen prismatische Stäbe.

Saint-Venant (3) hat den Effect des transversalen Stofses gegen prismatische elastische Stäbe, welche an beiden Enden unterstützt sind, berechnet. Ist P das Gewicht des Stabes, 2 c seine Länge, Q das Gewicht eines Körpers, welcher senkrecht gegen seine Mitte mit der Geschwindigkeit V stöfst und nach dem Stofse an dem Stabe haften bleibt, ist J das Trägheitsmoment eines Querschnittes, E der Elasticitätscoëfficient der Substanz, so ist die Gröfse f der Ausbiegung, welche der Stab in der Mitte unter der statischen Wirkung von Q annehmen würde: $f = \frac{Q\,c^3}{6\,.\,EJ}$. Bezeichnet man die Ausbiegung an irgend einem Punkte im Abstand x vom nächsten Stabende mit y, ferner $\frac{P\,c^3}{2\,g\,EJ}$ mit τ^2, so ist bei horizontal angenommenem Stofse y mit x durch die Relation : $\tau^2\,\frac{d^2y}{dt^2} + c^4\,\frac{d^4y}{dx^4} = 0$ verbunden. Diese Gleichung mufs, um zu der Biegungscurve, zu dem Werth der gröfsten Ausbiegung und zu der Stärke der Krümmung

(1) Petersb. Acad. Bull. XIII, 145. — (2) Ann. ch. phys. [3] XL, 55; Arch. ph. nat. XXVII, 324; Sill. Am. J. [2] XVII, 252. — (3) Instit. 1854, 61.

Transversaler Stofs gegen prismatische Stäbe.

an dieser Stelle zu gelangen, unter Bedingungen integrirt werden, welche Saint-Venant der Reihe nach aufzählt und einführt.

Es ergiebt sich, dafs die Bewegung des Stabes aus der Uebereinanderlagerung unzähliger einfacher Oscillationen zusammengesetzt ist, deren Perioden nach der Reihe $\frac{2\pi}{m_0^2}\tau$, $\frac{2\pi}{m_1^2}\tau$, . . abnehmen, wo m_0, m_1 . . die Wurzeln der Gleichung

$$m \tan m - m \operatorname{tah} m = \frac{2P}{Q}$$

sind. Das Symbol tah bedeutet hier die hyperbolische Tangente, d. h. das Aequivalent für $\frac{e^m - e^{-m}}{e^m + e^{-m}}$.

Wenn das Verhältnifs $\frac{P}{Q}$ sehr klein ist, so reducirt sich die integrirte Gleichung auf

$$y = V \sqrt{\frac{f}{g}} \left(\frac{3x}{2c} - \frac{x^3}{2c^3}\right) \sin t \sqrt{\frac{g}{f}}.$$

Ueberschreitet das Verhältnifs $\frac{P}{Q}$, ohne gerade sehr klein zu sein, die Grenze 1 oder 2 nicht, so ergiebt sich für die gröfste Ausbiegung unter Einwirkung des horizontalen Stofses:

$$\varphi = \frac{V\sqrt{\frac{f}{g}}}{\sqrt{1 + \frac{17}{85}\frac{P}{Q}}},$$

und die Ausbiegung durch verticalen Stofs, wo die statische Wirkung zur dynamischen hinzu kommt, $\psi = f + \sqrt{f^2 + \varphi^2}$, ein Ausdruck, welcher sich für $\varphi = 0$, auf $\psi = 2f$, also auf das Doppelte der rein statischen Ausbiegung reducirt. Wenn also das Gewicht Q ohne Geschwindigkeit auf die Mitte des Stabes gelegt wird, so ist die gröfste Ausbiegung, welche zunächst eintritt, doppelt so grofs, als diejenige, welche nach hergestelltem Gleichgewicht dauernd vorhanden ist. Der oben gefundene

Werth für φ stimmt mit demjenigen überein, welchen Hodgkinson aus Versuchen auf empirischem Wege abgeleitet hat. Transversaler Stofs gegen prismatische Stäbe.

Die Gefahr des Brechens hängt von der Stärke der Krümmung $-\frac{d^2y}{dx^2}$ ab. Bei einer statischen Ausbiegung $=\varphi$ wäre diese Krümmung ausgedrückt durch $\frac{3\,\varphi}{c^2}$; für $P = 0{,}5\,Q$, $P = Q$, $P = 2\,Q$ aber nimmt die dynamische Biegung $\frac{6}{5}$, $\frac{5}{4}$, $\frac{3}{2}$ jenes statischen Werthes an. Diese Krümmungswerthe mit der halben Stabdicke multiplicirt dürfen die Grenze $\frac{R}{E}$ nicht überschreiten, wenn der Stab nicht brechen soll. R bedeutet die gröfste Zugkraft, welche ohne Gefahr des Zerreifsens auf ein Prisma von derselben Substanz und einem Quadratmeter Querschnitt wirken kann.

Hansen (1) hat eine erschöpfende Theorie der Pendelbewegung mit Rücksicht auf Gestalt und Bewegung der Erde in einer klassischen Arbeit gegeben, deren interessante physikalische Resultate wir nach einem Auszug des Verfassers ausführlich mittheilen. — Zuerst denkt sich der Verfasser unter einem Pendel eine an einem unbiegsamen masselosen Faden hängende, in einem Puncte concentrirte Masse, das andere Ende des Fadens nach allen Richtungen hin frei drehbar. Die Coordinaten der schweren Masse sind x, y, z, die des Aufhängepunktes x′, y′, z′ (die positiven x für $t = 0$ in der Ebene des Meridians dem Aequator parallel, die positiven y westlich, die positiven z nördlich gerichtet). Ist die Pendellänge l, sind deren Projectionen auf die drei Axen X, Y, Z, so findet Hansen die drei Bedingungsgleichungen: Theorie der Pendelbewegung.

(1) Pogg. Ann. XCII, 21; als Auszug aus den Schriften der naturforschenden Gesellschaft zu Danzig, V. Band, 1. Heft.

$$\frac{d^2X}{dt^2}=\left(\frac{dV}{dx}\right)-n^2X-\frac{u}{l}X;\ \frac{d^2Y}{dt^2}=\left(\frac{dV}{dy}\right)-n^2Y-\frac{u}{l}Y;\ \frac{d^2Z}{dt^2}=\left(\frac{dV}{dz}\right)-\frac{u}{l}Z$$

Theorie der Pendelbewegung.

wo n die Winkelgeschwindigkeit der Erde, V eine der Schwerkraft der Erde entsprechende Kraftfunction, u eine rechtwinkelig zur Bewegung gerichtete unbestimmte Kraft bezeichnet. Es wird nun, um die Bewegung des Pendels, wie sie sich dem Beobachter auf der Erde darbietet, kennen zu lernen, ein neues, mit dem Erdkörper fest verbundenes Coordinatensystem eingeführt, dessen ζ axe mit der Lothlinie des Pendels zusammenfällt, während die ξ nach Süden, die η nach Westen gezählt werden. Es ergeben sich dann, wenn die Polhöhe noch mit φ bezeichnet wird, die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}\frac{d^2\xi}{dt^2}&=-2n\frac{d\eta}{dt}\sin\varphi+\left(\frac{dV}{d\xi}\right)-\frac{u}{l}\xi\\ \frac{d^2\eta}{dt^2}&=-2n\frac{d\xi}{dt}\sin\varphi-2n\frac{d\zeta}{dt}\cos\varphi+\left(\frac{dV}{d\eta}\right)-\frac{u}{l}\eta\\ \frac{d^2\zeta}{dt^2}&=2n\frac{d\eta}{dt}\sin\varphi+\left(\frac{dV}{d\zeta}\right)-\frac{u}{l}\zeta\end{aligned}\right\}\text{(A)}$$

und hieraus, wenn man die unbestimmte Kraft u eliminirt, mit Berücksichtigung der Relation :

$$\xi\frac{d\xi}{dt}+\eta\frac{d\eta}{dt}+\zeta\frac{d\zeta}{dt}=0,$$

die Gleichungen :

$$\left.\begin{aligned}\xi\frac{d^2\eta}{dt^2}-\eta\frac{d^2\xi}{dt^2}&=-2n\cos\varphi\,\xi\frac{d\zeta}{dt}-2n\sin\varphi\,\zeta\frac{d\zeta}{dt}+\xi\left(\frac{dV}{d\eta}\right)-\eta\left(\frac{dV}{d\xi}\right)\\ \zeta\frac{d^2\xi}{dt^2}-\xi\frac{d^2\zeta}{dt^2}&=-2n\cos\varphi\,\xi\frac{d\eta}{dt}-2n\sin\varphi\,\zeta\frac{d\zeta}{dt}+\zeta\left(\frac{dV}{d\xi}\right)-\xi\left(\frac{dV}{d\zeta}\right)\\ \eta\frac{d^2\zeta}{dt^2}-\zeta\frac{d^2\eta}{dt^2}&=-2n\cos\varphi\,\xi\frac{d\xi}{dt}-2n\sin\varphi\,\zeta\frac{d\zeta}{dt}+\eta\left(\frac{dV}{d\zeta}\right)-\zeta\left(\frac{dV}{d\eta}\right)\end{aligned}\right\}\text{(B)}$$

Erste Folgerung. Wird in den Gleichungen (A) u = 0 und $\left(\frac{dV}{d\zeta}\right)=g$ gesetzt, indem die Ordinaten ζ von Oben nach Unten gezählt werden, so erhält man durch Integration die Gleichungen für einen frei fallenden Körper ohne Rücksicht auf den Widerstand der Atmosphäre und die Krümmung der Erde. Werden die Constanten so bestimmt, dafs für t = 0 auch die Coordinaten des Körpers und seine Geschwindigkeit Null sind, so ist für kleine Fallhöhen

$\xi = \frac{1}{6}\, gn^2\, t^4 \sin\varphi \cos\varphi;\ \eta = -\frac{1}{3}\, gn\, t^3 \cos\varphi;\ \zeta = \frac{1}{2}\, gt^2 - \frac{1}{6}\, gn^2\, t^4 \cos^2\varphi.$ Theorie der Pendelbewegung.

Hiernach ergiebt sich für eine Fallhöhe von 100 Metern unter dem Aequator eine östliche Abweichung $-\eta = 0^m,022$ und unter 45° Polhöhe die Abweichung nach Süden $= 0^{mm},001$, also unmerklich.

Zweite Folgerung. Für einen Körper, welcher unter dem Azimut α mit einer Geschwindigkeit geworfen wird, deren horizontale Componente v, deren verticale von Unten nach Oben gerichtete v′ ist, erhält man folgende Bewegungsgleichungen :

$$\xi = vt \cos\alpha - vnt^2 \sin\varphi \sin\alpha$$
$$\eta = vt \sin\alpha + vnt^2 \sin\varphi \cos\alpha + v'nt^2 \cos\varphi$$
$$\zeta = -v't + \frac{1}{2}\, gt^2 + vnt^2 \cos\varphi \sin\alpha$$

1. Setzt man $v' = 0$, und schreibt die beiden ersten Ausdrücke unter die Form $\xi = v\ t \cos(\alpha + n\ t \sin\varphi)$ und $\eta = v \cdot t \sin(\alpha + n\ t \sin\varphi)$, so erkennt man, daſs der Körper für den ihn vom Anfangspunkt der Bewegung betrachtenden Beobachter stets von der Linken zur Rechten abweicht, unter welchem Azimut er auch geworfen wurde.

2. Für $v = 0$ erhält man die Bewegung eines senkrecht aufwärts geworfenen Körpers

$$\xi = 0\ ;\ \eta = v'nt^2 \cos\varphi\ ;\ \zeta = -v't + \frac{1}{2}\, gt^2.$$

Der letzte Ausdruck zeigt, daſs der Körper nach $T = \frac{2v'}{g}$ Secunden wieder auf der Erde anlangt; und er hat dann, da η positiv wird, eine westliche Abweichung. Unter dem Aequator und bei 100 Meter Wurfhöhe ist diese $0^m,264$, also etwa 11 mal gröſser, als die östliche Abweichung eines freifallenden Körpers.

Dritte Folgerung. Wird die Kraftfunction V unter Berücksichtigung, daſs die Erde ein Umdrehungsellipsoïd ist, entwickelt, so geben die Differenzialgleichungen der Bewegung des zusammengesetzten Pendels in erster Annäherung zur vollständigen Integration, die folgenden Resultate :

Die Schwingungsdauer eines Pendels, aus einer an dünnem Faden befestigten Kugel bestehend, welche um eine

Theorie der Pendelbewegung.

durch ihren Schwerpunkt und den Aufhängepunkt gehende Axe rotirt, während das Pendel selbst nicht in einer Ebene schwingt, ist:

$$T = \frac{\pi}{\sqrt{g^2 + u^2 + \frac{1}{4} u'^2}} \left(1 + \frac{\varepsilon^2 + \varepsilon'^2}{16}\right)$$

wo ε die gröfste, ε' die kleinste Elongation bedeutet. Vernachlässigt man den hierauf bezüglichen Correctionsfactor, so kann der Ausdruck auf folgende Form gebracht werden:

$$T = \pi \sqrt{\frac{A}{g \lambda m}} \left\{ 1 - \left(\frac{1}{2} u^2 + \frac{1}{8} u'^2\right) \frac{A}{g \lambda m} \right\}$$

Hierin bedeutet A das Trägheitsmoment, λ den Abstand des Schwerpunktes vom Aufhängepunkt, m die Masse des Pendels, g die Schwerkraft, $u = n \sin \varphi$, u' die Winkelgeschwindigkeit der Kugel, multiplicirt mit dem Quotienten aus dem Trägheitsmoment der Kugel und demjenigen des Pendels, welches von λ abhängt. Der in Klammern enthaltene Ausdruck enthält die Correctionen wegen Rotation der Erde und der Pendelkugel.

1. Der von der Rotation der Erde herrührende Correctionsfactor ist $1 - \frac{\lambda \sin^2 \varphi}{3690000000}$, eine völlig unmerkliche Gröfse.

2. Der Correctionsfactor wegen Umdrehung der Pendelkugel ist $1 - \frac{2 r^2}{25} \left(\frac{\varrho}{\lambda}\right)^4$, wo r die Anzahl der Umdrehungen während einer Schwingungsdauer, ϱ den Halbmesser der Kugel bezeichnet. Für ein Verhältnifs $40\,\varrho = \lambda$, wie es bei dem Foucault'schen Versuche oft annähernd angewendet wurde, hat man $1 - \frac{u^2}{32000000}$, also ebenfalls eine unmerkliche Gröfse.

Vierte Folgerung. Projicirt man die Bahn der Pendelkugel während einer Schwingung auf die Horizontalebene, so erhält man eine Ellipse, deren Axen mit der Winkelgeschwindigkeit $u + \frac{1}{2} u'$ von Osten durch Süden nach Westen gehen. Der von der Erdrotation abhängige Theil

dieser Geschwindigkeit ist $u = 15'',041 \cdot \sin \varphi$, *also dem Sinus der Polhöhe proportional*, der von der Kugeldrehung abhängige Theil ist $\frac{1}{4}$ u′ T während Einer Schwingung. Für 40 $\varrho = \lambda$ z. B. $\frac{1}{4}$ u′ T = 162″ . r, so dafs, wenn u′ negativ wird, schon bei einer ganz geringen Winkelgeschwindigkeit der Kugel der Effect der Erdrotation durch den letzteren Einflufs aufgehoben und weit übertroffen werden kann. Wie man sieht, ist es vortheilhafter, bei diesen Versuchen die grofse Masse des Pendels durch bedeutende Dichte der Substanz, als durch grofsen Halbmesser der Pendelkugel zu erreichen. — Wenn $\varepsilon = \varepsilon'$, so bewegt sich das Pendel auf einem geraden Kegel mit kreisförmiger Basis. Auf dem 51. Breitegrad wird die Umlaufszeit eines Pendels von 10 Meter Länge wegen der Erdrotation um 0″,00073 zu grofs oder zu klein gefunden, je nach dem Sinne der Schwingungsbewegung. Bravais (1) hat bekanntlich diese kleine Gröfse der Beobachtung zugänglich gemacht. Theorie der Pendelbewegung.

Hansen fand ferner, dafs eine Ebene, welche mit dem Pendelkörper so verbunden ist, dafs sie im Anfang der Bewegung durch die Axe des Pendels und die Lothlinie geht, auch am Ende jeder größten Elongation durch die Lothlinie geht, vorausgesetzt, dafs die Pendelkugel nicht durch äufsere Einflüsse in Rotation versetzt wurde.

Bei der zweiten Annäherung zur vollständigen Integration ergab sich, dafs die Glieder, welche von der Gestalt der Erde und der Centrifugalkraft herrühren, einen höchst unbedeutenden Einflufs ausüben. Die Winkelgeschwindigkeit der Schwingungsebene $u + \frac{1}{4} u'$ erhält in zweiter Annäherung eine Correction :

$$u + \frac{1}{4} u' + \frac{\pi}{24\,T} \varepsilon\, \varepsilon'$$

Wenn die Pendellänge 10^m, $\varepsilon = 0^m,111$, $\varepsilon' = 0^m,025$, so beträgt die Correction 2″,4 und ist also, da für die Mitte

(1) Jahresber. f. 1851, 103.

Theorie der Pendelbewegung.

von Europa u = 11″, auf die Bewegung der Schwingungsebene auch noch für weit kleinere Werthe von ε′ von beträchtlichem Einfluſs. Wenn man die Beobachtung mit der Theorie vergleichen will, ist es daher nöthig, mit Sorgfalt die beiden Elongationen zu beobachten.

Die Untersuchung über den Einfluſs des Luftwiderstandes nahm Hansen unter den beiden Voraussetzungen vor, daſs dieser Widerstand der ersten und daſs er der zweiten Potenz der Geschwindigkeit proportional sei. Er fand unter der ersten Annahme : 1) daſs die Schwingungsdauer wenig geändert wird, wenn das Pendel sich in einer Ebene oder auf einem Kegel von kreisförmiger oder elliptischer Basis bewegt; 2) daſs die Elongationen in geometrischer Progression abnehmen, wenn das Pendel in einer Ebene oder einem Kreiskegel schwingt; 3) daſs bei elliptischer Schwingung die Ellipsen einander ähnlich bleiben; 4) daſs die Störung, welche die elliptische Bewegung des Pendels auf die Aenderung des Azimuts der Schwingungsebene ausübt, durch den Luftwiderstand bedeutend vergröſsert wird. — Die zweite Hypothese führt zu folgenden Resultaten : 1) der Widerstand der Luft hat weder auf die Schwingungsdauer noch auf das Azimut der gröſsten Elongation Einfluſs; 2) das Verhältniſs je zweier aufeinander folgender gröſster Elongationen weicht doppelt so viel von der Einheit ab, als das zweier kleinsten Elongationen.

Weiter ist Hansen zu der Annahme übergegangen, daſs die Pendelkugel am unteren Ende eines elastischen dünnen Fadens befestigt sei, so daſs leicht Torsionsschwingungen entstehen. Es ergab sich, daſs, wenn die Pendelkugel sich mit einer sehr geringen Winkelgeschwindigkeit dreht, diese Drehung einen merklichen Einfluſs auf die Aenderung der Schwingungsebene ausüben kann, wenn auch die Torsion ebenfalls nur gering ist.

Hansen schlägt eine neue Art der Aufhängung des Pendels vor, durch welche ein Theil der Störungsquellen, die auf ein Pendel mit dünnem Faden einwirken, beseitigt

wird. Man soll als Pendelstange einen so dicken Metalldraht wählen, dafs eine Torsion nicht wohl denkbar ist, am unteren Ende die Kugel so befestigen, dafs ihr Schwerpunkt in die Verlängerung der Axe der Pendelstange fällt, am oberen Ende aber eine Vorrichtung anbringen, welche nach Unten in ein Kugelsegment von kleinem Radius endigt, dessen Mittelpunkt gleichfalls in die Axe der Pendelstange fällt. Das Kugelsegment von gehärtetem Stahl oder hartem Stein soll auf einer horizontalen und ebenen Platte derselben Substanz aufliegen, und damit es während der Pendelbewegung nur rolle, nicht gleite, sollen Segment und Unterlage nur fein geschliffen, nicht polirt sein. Diese Einrichtung verhindert oder hemmt zugleich Drehungen des Pendels um seine Axe. Theorie der Pendelbewegung.

Offenbar bewegt sich das Pendel bei dieser Art der Aufhängung nicht auf einer Kugelfläche, sondern auf einer anderen, durch seine Construction bedingten Fläche. Hansen fand, dafs, um die Länge des einfachen Pendels zu finden, welches mit dem beschriebenen gleiche Schwingungsdauer hat, man von der Länge desselben, von der Unterlage bis zum Schwerpunkt gerechnet, den Halbmesser des Kugelsegmentes abziehen müsse.

Betrachtungen über die Bewegung des Pendels hat Day (1) mitgetheilt.

Jürgensen (2) hat eine sehr gediegene Arbeit publicirt über die Bewegung des einfachen Pendels, sowie eines starren Körpers um einen festen Punkt, mit Berücksichtigung der Rotation der Erde bei beiden Problemen. In einem Anhang geht der Verfasser auf analytische Entwickelungen über den Unterschied in der Bewegung eines starren Körpers ein, je nachdem derselbe frei um einen Punkt in jedem Sinne sich drehen kann, oder je nachdem

(1) Phil. Mag. [4] VIII, 19. — (2) Als Anhang zu Oversigt over det kgl. danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger, i Aaret 1853. Jürgensen's Abhandlung ist in französischer Sprache abgefafst.

die Bewegung in Einem Sinne durch eine feste Axe verhindert ist.

Rotationsbewegung.

Somov (1) hat die analytische Bestimmung der Hauptaxen und der auf sie bezüglichen Momente nach einer ihm eigenthümlichen Methode gegeben, welche die Rechnung wesentlich erleichtert, und er hat seine allgemeinen Formeln auf das dreiseitige Prisma, das schiefe Parallelopiped, den Cylinder, das Tetraëder, die Pyramide und den Kegel angewendet. Er giebt ferner die Bestimmung der Hauptaxen und Momente eines Systems von Körpern, wenn jene Elemente für jeden einzelnen Körper bekannt sind. Hiernach lassen sich dieselben für jedes Polyëder finden, da ein solches immer in Tetraëder zerlegbar ist.

Powell (2) discutirt das Princip der Zusammensetzung zweier dem nämlichen Körper eingeprägten Rotationsbewegungen, beschreibt die Apparate, welche Magnus (3) und Fessel (4) zur Veranschaulichung jenes Princips ersonnen haben, und bespricht die Folgerungen, welche sich aus den Versuchen mit jenen Apparaten ziehen lassen. Von einigen Erscheinungen, welche Magnus beschrieben hat, glaubt Powell einfachere Erklärungen geben zu können. Er führt die Bewegung des Boomerangs, sowie die Präcession der Tag- und Nachtgleichen auf das obige Princip zurück. Endlich beschreibt er einen einfachen Apparat, welcher zur Veranschaulichung des Princips dienen soll. Derselbe besteht aus einem Stab, welcher um das eine Ende einer Axe frei rotiren kann, während die Axe selbst in einem dem Stabe nahegelegenen Punkte sich um eine horizontale Axe drehen kann, welche ihrerseits sich frei um einen verticalen Pfeiler bewegt. An dem unteren Ende der ersten Axe ist

(1) Petersb. Acad. Bull. XII, 177. — (2) Phil. Mag. [4] VII, 291. 398. — (3) Jahresber. f. 1852, 86; vgl. auch S. 99. — (4) Jahresber. f. 1853, 109. Eine Beschreibung von Fessel's Gyroscop mit Angabe der mit diesem Apparate anzustellenden Versuche ist neuerdings von Wheatstone (Phil. Mag. [4] VII, 515) gegeben worden.

ein Gewicht angebracht, welches die Massen am oberen Ende mehr als aufwiegt, so dafs, wenn der Apparat übrigens in Ruhe ist, die erste Axe durch die Wirkung jenes Gewichtes in die verticale Stellung gebracht wird. Hält man aber diese Axe horizontal oder schief, ertheilt dem Stab rotirende Bewegung und läfst dann die Axe gehen, so ist der Effect der Zusammensetzung der Rotationsbewegungen darin sichtbar, dafs das Uebergewicht die erste Axe nicht mehr vertical zu stellen, oder auch nur ihre Neigung zu ändern vermag. Entweder nimmt diese Axe eine neue Stellung an, oder sie rotirt um die Verticale in einem der Rotationsbewegung des Stabes entgegengesetzten Sinne. Rotationsbewegung.

Von Magnus (1) ist die Beschreibung einer verbesserten Construction des Rotationsapparates, mittelst dessen er die Bewegung cylindro-conischer Geschosse erläuterte (2), mitgetheilt worden. Ohne die Zeichnung würde die Beschreibung dieses schönen Apparates, welcher von Magnus *Polytrop* genannt wurde, nicht wohl verständlich wiederzugeben sein.

Von Stamkart (3) sind mathematische Entwickelungen über die Bewegung eines Kreisels um seine Spitze mitgetheilt worden.

Von Neumann (4) ist Nachricht über die Versuche gegeben worden, welche von der Königl. preufs. Artillerie zur Bestimmung des Druckes der Pulverkraft während der Entladung in Geschützen mit Anwendung des ballistischen Pendels angestellt worden sind. Desselben Apparates bediente sich Haughton (5), um die Geschwindigkeit der Ballistik.

(1) Pogg. Ann. XCI, 295; Phil. Mag. [4] VII, 272. — (2) Jahresber. f. 1852, 86. — (3) Pogg. Ann. XCI, 462, als kurzer Auszug aus einer zu Amsterdam 1847 erschienenen ausführlicheren Abhandlung. Poggendorff bemerkt dazu, dafs das Problem des Kreisels bereits von Euler in seiner Abhandlung: Theoria motus corporum solidorum seu rigidorum, Rostochii et Gryphiswaldae 1765 (deutsch von Wolfers, Berlin 1853) behandelt sei. — (4) Pogg. Ann. Ergänzungsband IV, 513. — (5) Phil. Mag. [4] VII, 390.

Kugeln, welche aus den in den Armeen dermalen gebräuchlichsten Büchsen abgeschossen werden, bei gleicher Pulverkraft, zu vergleichen.

Bewegung tropfbarflüssiger Körper. Bewegung des Wassers in Röhren.

Von einer Untersuchung Darcy's über die Bewegung des Wassers in Röhren ist durch einen Bericht Morin's (1) Kenntnifs gegeben worden. Frühere Versuche von Couplet, Bossut und Dubuat, welche Prony zu der Formel

$$R = av + bv^2$$

für den Widerstand in Röhren geführt hatten, waren unter zu speciellen Umständen angestellt worden, so dafs man unter Anderem die Wasserausgabe der Röhren als ganz unabhängig von der mehr oder weniger glatten Beschaffenheit der inneren Röhrenwand halten mufste. d'Aubuisson hatte vermöge ausgedehnterer Untersuchungen erkannt, dafs sich aus Prony's Formeln eine zu grofse Wasserausgabe berechnet, und indem er für Geschwindigkeiten, welche die Grenze von $0^m,6$ überschreiten, nur das vom Quadrat der Geschwindigkeit abhängige Glied der obigen Widerstandsformel beibehielt, fand er etwa $1/_3$ schwächere Werthe für die Wasserausgabe, als sie aus Prony's Formeln folgen.

Darcy hat gezeigt, dafs die Coëfficienten a und b in obiger Formel je nach der Beschaffenheit der inneren Röhrenwand und je nach der Weite der Röhren sich ändern. Er experimentirte mit Röhren von der geringsten gebräuchlichen Weite bis zu $0^m,5$ Durchmesser, und zwar mit gezogenen Eisenröhren, mit Röhren aus Blei, getheerten Eisenröhren, Glasröhren und gufseisernen Röhren, sowohl neuen, als solchen, welche durch Ablagerung auf der Innenwand verändert und dann wieder gereinigt waren. Die Länge der Röhrenleitungen lagen zwischen 44 und 100 Metern, in gewissen Abständen waren Piezometer angebracht zur Bestimmung des Widerstandes, die Geschwindigkeiten wurden von 0,03 bis 6 Meter in der Secunde verändert, das auslaufende Wasser in Mefsbehältern aufgesammelt.

(1) Compt. rend. XXXVIII, 1109.

Es ergab sich, dafs in sehr glatten Röhren und für Geschwindigkeiten unter 1 Decimeter der Widerstand allein der ersten Potenz der Geschwindigkeit proportional gesetzt werden kann, wogegen in allen Fällen, in welchen die Innenwand der Röhren durch Absatz fremder Stoffe bereits verändert war, die Beibehaltung nur des quadratischen Gliedes genügte, wie diefs auch Girard und d'Aubuisson erkannt hatten. Bewegung des Wassers in Röhren.

Für den Coëfficienten der Formel $R = bv^2$ fand Darcy folgende Werthe

Substanz	Weite	b
Getheertes Eisenblech	$0^m,196$	1
Neues Gufseisen	$0^m,188$	1,5
Gufseisen durch Absatz verändert	$0^m,243$	3,0

Die Abhängigkeit vom Halbmesser r des inneren Röhrenquerschnitts drückt Darcy durch die Formel

$$b = \alpha + \frac{\beta}{r}$$

aus und für gufseiserne Röhren von gleicher innerer Beschaffenheit, aber verschiedener Weite zwischen $0^m,0122$ bis $0^m,50$ fand er

$$b = 0{,}000507 + \frac{0{,}00000647}{r}.$$

Für einigermafsen weite Röhren, wie sie doch fast immer angewendet werden, hat das zweite veränderliche Glied dieses Coëfficienten so gut wie keinen Einflufs mehr.

Einer genauen Untersuchung unterwarf Darcy aufserdem die Abnahme der Geschwindigkeit der Wasserfäden von der Axe nach der Wand der Röhre hin. Ist V die Geschwindigkeit in der Axe, w die an der Wand, r der Halbmesser der Röhre, so ist die Geschwindigkeit v eines Wasserfadens im Abstand ϱ von der Axe nach Darcy:

$$v = V - \frac{\varrho^{\frac{3}{2}}}{r^{\frac{3}{2}}}(V - w)$$

und die mittlere Geschwindigkeit u als Function der beiden extremen: $u = \frac{1}{7}(3\,v + 4\,w)$, der Abstand von der Axe, in welchem diese mittlere Geschwindigkeit in der That stattfindet, $\varrho = 0{,}689\ r$.

Der Contractionscoëfficient, welchen Darcy zur Ableitung der mittleren Geschwindigkeit aus der Ausflufsmenge annahm, war für Röhren von $0^m,036$ bis $0^m,297$ Weite = 0,825; also der nämliche, welcher für den Ausflufs aus cylindrischen Röhren allgemein angenommen ist.

Mechanik der Blutbewegung.

Die Controverse über die Mechanik der Blutbewegung zwischen Volkmann und Weber, deren wir wiederholt in diesen Berichten (1) gedacht haben, ist von den beiden genannten Forschern fortgeführt worden. Wir glauben uns hier mit der Angabe der hauptsächlichen Differenzpunkte begnügen zu müssen. E. Weber (2) leugnet und Volkmann (3) behauptet, dafs aufser dem durch die relative Blutmenge bedingten Drucke auf die Wände des Gefäfssystems, dem statischen Drucke, noch ein durch die Bewegung des Blutes einerseits und die dieser Bewegung entgegenstehenden Hindernisse oder Widerstände andererseits erzeugter, also dynamischer Druck vorhanden sei. Die Ungleichheit des Druckes an verschiedenen Punkten des Gefäfssystems an sich stellt Weber natürlich nicht in Abrede, aber er fafst die Druckdifferenz als Ursache der Strombewegung auf, während Volkmann sie als eine Folge derselben ansieht, so dafs nach ihm dieser Druckunterschied nur insoweit stattfindet, als Bewegung durch Widerstände vernichtet worden ist. In der That scheint Volkmann in dieser Beziehung in Uebereinstimmung mit den Gesetzen der Hydraulik zu sein.

Ein anderer Hauptpunkt der Controverse ist der, ob die Fortbewegung des Blutes im Gefäfssysteme allein auf den durch den Herzschlag eingeleiteten Wellenpulsen, oder aufserdem noch auf einer in den beiden Hälften jenes Systems constant vorhandenen Druckdifferenz beruhe. Volkmann räumt neuerdings ein, dafs die Bewegung des

(1) Jahresber. f. 1850, 90; 1851, 87; 1852, 91. — (2) Müller's Archiv für Anatomie und Physiologie 1853, Heft II, 156. — (3) Müller's Archiv für Anatomie und Physiologie 1854, Heft II, 119.

Blutes nicht allein in Wellenpulsen, sondern auch in einfacher Strömung bestehe, diefs aber nur vermöge der Widerstände, welche der Wellenschlag im Gefäfssysteme erfahre. Die ursprünglich bewegende Ursache bleibt nach seiner Ansicht immer nur die Contraction der Herzmuskeln; die elastische Dilatation und Contraction der Arterienwände gebe nur eine räumlich und zeitlich geänderte Wirkungsweise jener ursprünglich bewegenden Kraft, ohne dieselbe irgend zu erhöhen oder zu vermindern.

Velocimeter.

Ein Mefsinstrument, um die Fahrgeschwindigkeit von Schiffen oder die Geschwindigkeit fliefsenden Wassers oder strömender Luft zu messen, haben Overduyn und Droinet (1) auf die Erfahrung gegründet, dafs ein aus doppeltconischer Ansatzröhre ausfliefsender Strahl an der Stelle des engsten Querschnittes, an welcher die beiden hohlen abgestumpften Kegel aneinander stofsen, eine saugende Wirkung äufsert. Es wird an dieser Stelle eine Bohrung angebracht, in welche eine Röhre pafst, die ihrerseits mit einem Manometer, etwa mit der Büchse eines Aneroïdbarometers, communicirt. Wird nun der beiderseits offene Doppelconus mit horizontal gerichteter Axe an einem Fahrzeug in der Richtung der Bewegung befestigt, oder unter das Niveau eines fliefsenden Wassers versenkt, so wird die saugende Kraft, welche in bestimmter Beziehung zur Geschwindigkeit steht, sich an der Bewegung eines Zeigers ermessen lassen, welche durch die Einbiegung der Böden der Aneroïdbüchse mittelst eines Hebelwerks hervorgebracht wird.

Neue Bewegungsmaschine.

Seguier (2) hat eine neue, von Accarié construirte Maschine für Locomotion der Schiffe bekannt gemacht. Ein Reactionsrohr für Wasserdampf (nach dem Princip des Segner'schen Rades) ist an Einer Welle mit einem Rad befestigt, welches mit krummlinigen Kammern nach Art der Luftventilatoren gebaut ist. Dasselbe nimmt Wasser in der Axe auf und schleudert es am Umfang in den Raum,

(1) Instit. 1854, 246. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 376.

in welchem es eingeschlossen ist, und indem das Wasser so genöthigt wird, durch eine hinten angebrachte Oeffnung zu entweichen, wirkt es durch Reaction auf die Fortbewegung des Schiffes.

Bewegungswiderstand in Flüssigkeiten.

Hoppe (1) hat den von Dirichlet gefundenen Satz, — wonach der Widerstand, welchen eine unbegrenzte incompressible Flüssigkeit der Bewegung einer Kugel entgegensetzt, der auf sie wirkenden Kraft proportional ist, dagegen weder von der Geschwindigkeit, noch von den Dimensionen der Kugel, sondern nur vom Dichtigkeitsverhältnifs des festen und flüssigen Stoffs abhängt — für Rotationskörper überhaupt bewiesen, für den Fall, dafs diese sich in Richtung der Rotationsaxe bewegen. Es ist dabei noch vorausgesetzt, dafs die Theile der Flüssigkeit aufeinander und auf den Körper nur durch die Trägheit ihrer Masse wirken, ferner dafs die ganze durch den bewegten starren Körper hervorgerufene Bewegung der Flüssigkeitstheilchen stetig sei, so dafs die Bahnen sich nicht durchschneiden. Der Beweis gilt für alle die Fälle nicht, in welchen Strudel in der Flüssigkeit entstehen, was z. B. dann eintritt, wenn die hintere Fläche der Rotationskörper von scharfen Kanten begrenzt ist. Dafs die Theorie von der Annahme einer unbegrenzten Flüssigkeitsmasse ausgeht, bei der Beobachtung aber nur begrenzte Massen angewendet werden können, hindert die Vergleichbarkeit nicht, da die Geschwindigkeit der Flüssigkeitstheilchen mit wachsender Entfernung vom bewegten Körper so rasch abnimmt, dafs sie im 5fachen Abstand seiner Länge vor und hinter demselben nur noch $\frac{1}{1000}$ der Geschwindigkeit jenes Körpers beträgt.

Auf den Gang der mathematischen Entwicklungen, welche zu dem Beweise obigen Satzes führten, und aus welchen die Bahnen der flüssigen Theilchen sich bestimmten, können wir hier nicht näher eingehen. Eigene Versuche

(1) Pogg. Ann. XCIII, 321.

zur Vergleichung mit der Theorie hat Hoppe nicht angestellt, dagegen discutirt er drei Klassen von Beobachtungsresultaten, welche in älteren Untersuchungen über diesen Gegenstand niedergelegt sind. Die erste Klasse, bei welcher der Widerstand eines gleichförmig bewegten Körpers gemessen wurde, führte zu der Formel: $a u^2 + b u = w$, wo der Widerstand als Function der Geschwindigkeit erscheint. Hoppe pflichtet der bereits von Newton aufgestellten Ansicht bei, dafs das Glied b u allein von der Zähigkeit der Flüssigkeit abhänge. Die zweite Klasse von Versuchen enthält die Bestimmung der Fallzeiten von Kugeln verschiedener Masse im Wasser durch Newton; die dritte die Messung der Schwingungszeiten und Elongationsabnahmen von im Wasser schwingenden Pendeln, welche Beaufoy mit verschieden gestalteten Körpern, Dubuat, Baily und Bessel mit Kugeln anstellten. Hoppe weist die Uebereinstimmung dieser Versuchsresultate mit seinen Formeln nach. Bewegungswiderstand in Flüssigkeiten.

Witzschel (1) hat Entwicklungen von Semper über die zweckmäfsigste Form von Körpern, welche mit geringstem Widerstand sich in tropfbar-flüssigen oder gasförmigen Flüssigkeiten bewegen sollen, mitgetheilt. Nach des Verfassers Ansicht hat man eine doppelte Art des Widerstandes zu unterscheiden. Das Mittel wirkt nämlich vermöge seiner Trägheit hemmend auf die Vorderfläche und nebenbei noch durch der Reibung ähnliche Einflüsse. Aber auch auf die Hinterfläche des bewegten Körpers finde diese zweifache Art der Einwirkung statt, insofern der Körper, in der Luft wenigstens, einen verdünnten Raum zurücklasse und die von den Seiten zur Ausfüllung dieses Raumes herbeistürzende Luft eime Art Reibung bewirke. Aber der Druck, welchen die so bewegte Luft äufsere, könne vortheilhaft auf die Geschwindigkeit der Geschosse einwirken, wenn das Hintertheil derselben diesem Zweck entsprechend gebildet sei.

(1) Pogg. Ann. XCIII, 297.

Bewegungswiderstand in Flüssigkeiten.

Endlich sei die Aufgabe zu berücksichtigen, dem Geschosse ein Maximum von Masse bei einem Minimum von Widerstandsfläche zu geben. Indem der Verfasser aufser diesen Bedingungen noch berücksichtigt, dafs wegen der ungleichen Dichte der die Vorderfläche und die Hinterfläche des Projectils umgebenden Luft die Massen des vorderen und hinteren Theiles in einem gewissen Verhältnisse stehen müssen, gelangt er zu der Differenzialgleichung des vortheilhaftesten Horizontalschnittes des Projectils, und giebt eine Formel für die geometrische Construction dieser Curve, welche er Ichthyide nennt. Sie ist eine Art Schleifenlinie, ähnlich den gröfsten Querschnitten zweier Mandeln, welche sich mit ihren Spitzen berühren. In der That entwickelt der Verfasser weiter, dafs die abgeplattete Form für die Geschosse die vortheilhafteste sei, so dafs dieselben wirklich eine mandelartige Gestalt erhalten, das stumpfe Ende nach Vorn gekehrt. Auch stimmt mit dieser Gestalt diejenige vieler Fische, sowie der Körper der Schwimmvögel überein. Auch die bleiërnen Schleudergeschosse der Griechen (von welchen das britische Museum eine Sammlung aufzuweisen hat) haben jene Mandelgestalt, deren Vorzüge, gegenüber den neuerdings eingeführten Spitzkugeln, der Verfasser noch in einer besonderen Betrachtung hervorhebt.

Von Saint-Venant (1) sind Entwicklungen über den verzögernden Widerstand von Kräutern, Gesträuchen und Bäumen auf das fliefsende Wasser gegeben, und die Ergebnisse der Analyse mit Beobachtungsresultaten Dubuat's verglichen worden. Wenn U die mittlere Geschwindigkeit bezeichnet, welche aus der Geschwindigkeit V an der Oberfläche durch einen Reductionscoëfficienten ($U = c V$, z. B. bei freiem Querschnitt $U = 0{,}8\ V$) gefunden wird, P das Gewicht eines Kubikmeters Flüssigkeit, ω den Querschnitt des Kanals, so ist die in 1 Secunde abfliefsende Wassermenge : $M = \frac{P}{g} \omega U$. Bezeichnet ferner A den

(1) Instit. 1854, 179.

gröfsten Querschnitt des Widerstand bietenden Körpers, wobei $\omega < 5\,A$ gedacht wird, so ist die verzögernde Kraft ausgedrückt durch :

$$K . P . A . \frac{U^2}{2g} \text{ worin } K = \frac{\frac{w}{A}}{\left(\frac{w}{A} - 1\right)^2} .$$

Bewegung gasförmiger Körper. Widerstand der Luft gegen fallende Körper.

Loomis (1) hat, um Aufschlufs über die Endgeschwindigkeit von Hagelkörnern verschiedener Gröfse zu erhalten, eigene Versuche angestellt, deren Resultate er indessen noch nicht für die Publication reif hält. Einstweilen hat er darum das Problem durch Discussion der Fallversuche zu lösen gesucht, welche auf Newton's Veranlassung in der St. Pauls Cathedrale in London in den Jahren 1710 und 1719 angestellt wurden. Hutton's Theorie giebt, wenn c den Widerstandscoëfficienten, g die Intensität der Schwere, ω das Gewicht des fallenden Körpers, v die Geschwindigkeit, welche er bei Durchfallung des Raumes x in der Zeit t annimmt, v' die endliche gleichförmige Geschwindigkeit bezeichnet

$$\frac{4gcx}{\omega} = \text{log. nat.} \frac{\omega}{\omega - c v^2} = \text{log. nat. } N \; ; \; v^2 = \frac{N - 1}{Nc} . \omega$$

$$t = \frac{1}{4g} \sqrt{\frac{\omega}{c}} \text{ log. nat.} \frac{\sqrt{\frac{\omega}{c}} + v}{\sqrt{\frac{\omega}{c}} - v} \; ; \; c = \frac{\omega}{v'^2} .$$

Es ergab sich bei Anwendung dieser Formeln, dafs die Fallgeschwindigkeit bei der ersten Reihe der Newton'schen Versuche, wo die ganze Fallhöhe 220 Fufs betrug, nach 40 Fufs Fallraum nicht merklich mehr von der Gleichförmigkeit abwich, bei der zweiten Reihe, wo die ganze Fallhöhe 272 Fufs betrug, war dies schon nach 10 Fufs Fall erreicht. Die erste Reihe ergab im Mittel einen Widerstandscoëfficienten 0,0013455 für eine Kugel von 5 Zoll Durchmesser, und da die Endgeschwindigkeit etwa 30 Fufs betrug, war der Widerstand selbst = 1,2109 Unzen. In

(1) Sill. Am. J. [2] XVIII, 67.

Widerstand der Luft gegen fallende Körper.

der zweiten Reihe war der Widerstandscoëfficient im Mittel 0,0012693, die Endgeschwindigkeit 15 Fuſs, der Widerstand 0,2856 Unzen.

Hutton hat den Widerstand aus Versuchen an der Schwungmaschine abzuleiten gesucht, seine Resultate stehen zu denen Newton's nahe im Verhältniſs von 5 : 4, wie die folgende Tafel zeigt, welche den Widerstand einer fünfzölligen Kugel bei verschiedenen Geschwindigkeiten nach Hutton und Newton enthält :

Geschwindigkeit	Widerstand		Geschwindigkeit	Widerstand	
	nach Hutton	nach Newton		nach Hutton	nach Newton
3	0,017 Unzen	0,014 Unzen	13	0,268 Unzen	0,214 Unzen
4	0,029	0,023	14	0,311	0,249
5	0,042	0,034	15	0,357	0,286
6	0,058	0,047	16	0,408	0,326
7	0,077	0,062	17	0,463	0,370
8	0,100	0,080	18	0,522	0,417
9	0,127	0,102	19	0,584	0,467
10	0,157	0,126	20	0,650	0,520
11	0,191	0,153	30	1,487	1,211
12	0,228	0,182			

Indem Loomis das spec. Gew. des Eises in den Hagelkörnern = 0,865 annimmt, berechnet er folgende Endgeschwindigkeiten, welche solche Körner von 2, 1 und 0,5 Zoll Durchmesser annehmen können :

Durchmesser		Gewicht der Kugel		Endgeschwindigkeit	
2	Zoll	2,0908	Unzen	98	Fuſs
1	„	0,2614	„	70	„
0,5	„	0,0327	„	49	„

Durchgang der Gase durch Mörtelwände.

Viard (1) hat Beobachtungen über den Durchgang von Gasen durch die Wände von Leitungsröhren, welche aus gleichen Theilen Kalk, Sand und Kies angefertigt waren, angestellt. Die Röhren waren einerseits geschlossen, andererseits war ein Gasbehälter eingekittet, welcher Wasserzufluſs aus einer Mariotte'schen Flasche erhielt. Nachdem der erste rasche Zufluſs das Gas comprimirt hatte, konnte

(1) Compt. rend. XXXIX, 791; Instit. 1854, 366; Dingl. polyt. J. CXXXIV, 358; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XLIII, 314. 482.

aus der in einer gegebenen Zeit nachfliefsenden Wassermenge die Quantität Gas berechnet werden, welche durch Transpiration durch die Wände verloren ging. Aus Versuchsreihen, bei welchen der Druck zwischen $0^m,017$ und $2^m,220$ variirte, schlofs Viard: 1) dafs die Ausflufsgeschwindigkeit dem Druck einfach proportional ist; 2) dafs diese Geschwindigkeiten für Leuchtgas und Luft sich wie 1,58 : 1,54 verhalten. — Bei Röhren, welche in offener Luft lagen, nahm die Durchdringbarkeit, wie es scheint in Folge gröfserer Austrocknung, mit dem Alter zu; gerade der entgegengesetzte Effect war bei solchen Röhren wahrzunehmen, welche in feuchtem Grunde eingebettet lagen und in Folge dessen Wasser anzogen und theilweise in ihre Zusammensetzung aufnahmen. Durchgang der Gase durch Mörtelwände.

Noch weit mehr hängt übrigens die Durchdringbarkeit von der dickeren oder dünneren Bereitungsweise des Mörtels ab.

Physik der Erde. Anziehung und Dichte der Erde.

Airy (1) hat Pendelversuche in einem Kohlenschachte zu Harton bei South-Shields in Northumberland, welcher eine Tiefe von 385 Meter hat, zu dem Zwecke angestellt, um die Zunahme der Schwere und daraus die Dichte der Erde zu berechnen. An zwei genau in der nämlichen Verticalen am oberen und unteren Ende des Schachtes befindlichen Stationen waren zwei gleiche Pendel so aufgestellt, dafs ihre Schwingungsebenen parallel liefen und die Bewegungen beider an jeder Station gleichzeitig beobachtet werden konnten. Die Schwingungen jedes Pendels wurden nach Kater's Methode der Coïncidenzen mit einer astronomischen Uhr verglichen und die beiden Uhren miteinander vermittelst galvanisch-telegraphischer Signale. Die erste Beobachtungsreihe, wobei Pendel A oben, Pendel B unten war, dauerte 104 Stunden; es folgte dann eine zweite gleich lang dauernde Reihe, wobei A unten, B oben war; dann noch

(1) Compt. rend. XXXIX, 1101; Instit. 1854, 425. 433; ausführl. Phil. Mag. [4] IX, 309; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 381.

Anziehung und Dichte der Erde.

zwei ähnliche Reihen von je 60 Stunden Dauer. Die Pendel erfuhren während der ganzen Zeit nicht die mindeste Veränderung. Die Rechnung ergab eine Zunahme der Schwere $= \frac{1}{19190}$. Um hieraus auf die Dichte der Erde zu schliefsen, müssen zuvor Gestalt und Dichte des Terrains bei Harton ausgemittelt sein.

Die vorstehende Mittheilung Airy's gab Roche (1) Veranlassung, an die Hypothese zu erinnern, welche er (2) über die Zunahme der Dichte nach dem Erdmittelpunkte hin aufgestellt hat und wonach : $\varrho = \varrho_0 (1 - \beta a^2)$, wenn ϱ_0 die Dichte im Mittelpunkt, ϱ die Dichte einer Kugelschichte vom Halbmesser a (der Erdhalbmesser als Einheit) bedeutet. Aus der Präcession der Aequinoctien, welche bekanntlich vom Trägheitsmoment der Erde, also auch vom Gesetz der Dichtigkeitszunahme abhängig ist, fand Roche $\beta = 0,8$, und indem er die mittlere Dichte der Erde zur Einheit nahm $\varrho = \frac{25}{13} (1 - 0,8\, a^2)$. Die Dichte der oberflächigen Schichten folgt hieraus $\delta = \frac{5}{13}$, die des Mittelpunktes $\varrho_0 = \frac{25}{13} = 5\, \delta$. Man kann aber hieraus auch die Intensität P der Schwere in einem Abstand a vom Erdmittelpunkt berechnen. Wenn g die Intensität an der Oberfläche, also für $a = 1$ bedeutet, so ist $P = \frac{25}{13}\, g\, a \left(1 - \frac{12}{25} a^2\right)$. In einer geringen Tiefe h unter der Oberfläche ist : $P = g \left(1 + 0,846 \frac{h}{R}\right)$, woraus sich eine Tiefe von 385 Meter, wie sie bei Airy's Versuchen stattfand, eine Zunahme von $\frac{1}{19350}$ ergiebt, was nahe genug mit dem von Airy gefundenen Werthe $\frac{1}{19190}$ zusammenstimmt. Nach dem von Laplace angenommenen Dichtigkeitsgesetz fände man jenen Werth $= \frac{1}{26400}$.

Einflüsse auf das Niveau der Meere.

Chazalon (3) hat Beobachtungen und theoretische Entwicklungen über die Oscillationen des mittleren Meeresniveau's und über die Fluthscalen mitgetheilt. — Von J. C.

(1) Compt. rend. XXXIX, 1215; Instit. 1855, 2. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 146. — (3) Compt. rend. XXXIX, 111.

Rofs (1) sind Beobachtungen über den Einflufs des Luftdrucks auf das Meeresniveau im Hintergrunde eisbedeckter Buchten angestellt worden.

Perrey (2) hat durch vergleichende Zusammenstellung von etwa 7000 Beobachtungen von Erdbeben ermittelt, dafs der Einflufs des Mondes auf diese Ereignisse von dreifacher Art ist : 1) die Erdbeben sind in den Syzygien häufiger, als in den Quadraturen; 2) in Beziehung auf den Mondstag zeigt die Häufigkeit der Erdbeben zwei Maxima und zwei Minima, erstere entsprechend den Durchgängen des Mondes durch den Meridian, letztere den Abständen dieses Gestirns vom Meridian des Ortes von 90°; 3) die Erdbeben sind häufiger im Perigeum als im Apogeum des Mondes. Nach Perrey und Elie de Beaumont liegt dieser dreifachen Art des Einflusses des Mondes auf die Erdbeben eine gemeinschaftliche Ursache zu Grunde, eine Art Ebbe und Fluth, welche die Anziehungskraft des Mondes im flüssigen Erdinnern, welches nur von einer verhältnifsmäfsig so dünnen starren Rinde bedeckt ist, erzeugt. Ebbe und Fluth im Innern der Erde.

Von Bofscha (3) ist ein Vorschlag gemacht worden, um die Geschwindigkeit des Schalles in eingeschlossenen Räumen geradezu zu messen. Man soll sich dazu zweier genauen (astronomischen) Secundenuhren von etwas abweichendem Gange, so dafs die eine (A) etwa 100 Secundenschläge auf 99 Schläge der andern (B) giebt, bedienen. Die Schläge (Ticke) müssen auf die Entfernung, auf welche man beobachtet, deutlich hörbar und von kurzer, trockener Art sein, um eine scharfe Zeitbestimmung ihrer Coïnciden- Akustik. Messung der Schallgeschwindigkeit.

(1) Phil. Mag. [4] VIII, 318; Lond. R. Soc. Proceedings VII, 123; Sill. Am. J. [2] XIX, 52; Instit. 1855, 109. — (2) Instit. 1854, 201; Bericht Elie de Beaumont's Compt. rend. XXXVIII, 1038; Sill. Am. J. [2] XIX, 55; vgl. auch Zamminer Physik der Erdrinde und Atmosphäre, Stuttgart 1853, 38. — (3) Pogg. Ann. XCII, 485.

Messung der Schallgeschwindigkeit.

zen zu gestatten. Gesetzt, dafs im Moment einer solchen Coïncidenz B um $\frac{1}{100}$ der Schallgeschwindigkeit, also um 3,32 Meter dem Beobachter plötzlich näher gebracht werde, so würde man sogleich die nächsten Schläge wieder in Coïncidenz vernehmen, da die Retardation von B durch die kürzere Entfernung ausgeglichen wäre. Wäre nach der ersten Coïncidenz A plötzlich um 2 . 3,32 Meter von dem Beobachter entfernt, B um eben so viel genähert worden, so würde die nächste Coïncidenz erst nach 4 Secunden eintreten. Ist die Anzahl der Secunden zwischen zwei Coïncidenzen bei unverändertem Abstand beider Uhren vom Beobachter = a und hat man eine Coïncidenz bei A stehend beobachtet und begiebt sich dann nach der in einem Abstand d befindlichen Uhr B, so wird man hier die nächste Coïncidenz schon nach a — n Secunden beobachten, und die folgende, wenn man sich nach A zurückbegiebt, erst nach a + n Secunden. Die Schallgeschwindigkeit ist dann $V = \frac{2\,d\,a}{n}$.

Bofscha bespricht nun die Erfordernisse und Eigenschaften der Apparate, welche vorhanden sein müssen, wenn diese Art von Beobachtungen einen befriedigenden Grad der Genauigkeit erreichen soll. Er bemerkt weiter, dafs wenn man über einen Raum von 332 Metern verfügen könne, eine einzige astronomische Uhr zur Messung der Schallgeschwindigkeit ausreiche. Man müsse dieselbe dann mit einem galvanischen Apparat verbinden und in die Kette zwei electromagnetische Glocken einschalten, deren Schläge genau gleichzeitig erfolgen. Wenn man sich mit der einen Glocke entferne, würden die Schläge scheinbar auseinander gehen und erst dann wieder zusammenfallen, wenn man sich um den Abstand entfernt habe, welchen der Schall zwischen zwei Ticken der Uhr durchläuft. Entfernt man sich noch weiter, so gehen die Ticke wieder auseinander, fallen im doppelten Abstand wieder zusammen u. s. f. Bofscha erörtert noch die nöthigen Vorsichtsmafsregeln,

sowie weitere Anwendbarkeit dieser Beobachtungsmethode, namentlich auch auf die Messung der Geschwindigkeit des galvanischen Stroms.

Von Oppel (1) sind Bemerkungen über die Aenderungen der Tonhöhe, wenn die Schallquelle oder der Beobachter in Bewegung sind, mitgetheilt worden.

Töne durch Wärme.

Tyndall (2) hat eine sehr ausführliche Untersuchung über die Schwingungen und Töne, welche bei Berührung von Körpern ungleicher Temperatur eintreten, angestellt. Offenbar galt es ihm, die Theorie des Trevelyan-Jnstrumentes, welche Forbes gegenüber der von Faraday gegebenen Erklärung aufgestellt hatte, zu widerlegen. Er zeigte zu diesem Zwecke durch Versuche mit einer grofsen Menge von Körpern, 1) dafs die Töne auch bei Berührung zweier Körper aus gleicher Substanz entstehen, 2) dafs die Körper keineswegs metallisch zu sein brauchen, 3) dafs die Intensität der Schwingungen keineswegs proportional dem Unterschied der Wärmeleitungsvermögen beider sich berührender Körper ist. Uebrigens war die Feststellung dieser Thatsachen, wenn auch nicht mit einem gleichen Aufwand einzelner Beispiele, sowie die Widerlegung der Schlüsse von Forbes, durch Seebeck (3) vor längerer Zeit gegeben worden, wefshalb es auch nicht nöthig sein wird, näher auf die Einzelheiten der Arbeit von Tyndall einzugehen.

Neue Theorie der Luftbewegung in Pfeifen.

Bernoulli (4) war bei seiner Theorie der Luftschwingungen in cylindrischen Röhren von der Annahme ausgegangen, dafs an dem offenen Ende einer Pfeife jedesmal die Verdichtung Null, die Geschwindigkeit ein Maximum sei, während an dem geschlossenen Ende gerade die umgekehrten Verhältnisse eintreten. Diese Theorie giebt darum

(1) Jahresber. d. physik. Vereins zu Frankf. a. M. für 1853 bis 1854, 40. — (2) Phil. Mag. [4] VII, 228; vollständiger VIII, 1; Pogg. Ann. XCIV, 613; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLI, 500; Instit. 1854, 266; Arch. ph. nat. XXVI, 258. — (3) Pogg. Ann. LI, 1. — (4) Mémoires de l'Academie de Paris, 1762, 307.

Neue Theorie der Luftbewegung in Pfeifen.

von dem Grundtone und den Aliquottönen einer Pfeife Rechenschaft, keineswegs aber von der nicht unmerklichen Resonanz für Töne, welche von jener Normalreihe beträchtlich abweichen.

Poisson (1) ging darum zu der allgemeineren Annahme über, dafs zwischen Verdichtung und Geschwindigkeit am Ende einer Pfeife ein constantes Verhältnifs bestehe, sobald ein beharrender Schwingungszustand eingetreten sei. Allein die hierauf gegründete Theorie führte zu einem entschiedenen Widerspruch mit der Beobachtung, insofern sie einer beiderseits offenen cylindrischen Röhre die beste Resonanz zuschreibt für solche Töne, deren Wellenviertel in ungerader Anzahl in jener Röhre enthalten sind, die schlechteste Resonanz dagegen für solche Töne, deren Wellenviertel in gerader Anzahl der Röhrenlänge gleichkommen. Hopkins (2) hat, um diesen Widerspruch zu heben und zugleich der Thatsache zu genügen, dafs die Abstände der ersten Knotenfläche vom oberen Ende einer offenen, des ersten Schwingungsbauches vom oberen Ende einer gedeckten Pfeife, keineswegs einer Viertelwelle gleich sind, eine Verzögerung bei der Reflexion am oberen Ende angenommen und hierauf neue mathematische Entwickelungen gegründet. Quet (3) endlich hat die Theorie dadurch vervollständigt, dafs er den Einflufs der reflectirten Wellen auf die Schwingungen an der Mundöffnung der Pfeife mit in Rechnung zog, was von keinem der genannten Mathematiker geschehen war. Seine Formeln genügen nicht nur den von Bernoulli abgeleiteten Grundtönen und Aliquottönen, sondern auch den Zunahmen und Abnahmen der Resonanz, je nach Aenderung der Tonhöhe, so dafs

(1) Mémoires de l'Academie royale de France, II, 305 (1817). — (2) Pogg. Ann. XLIV, 246 u. 608, aus Transactions of the Cambr. Philos. Soc. Vol. V, Part II, 231. — (3) Compt. rend. XXXIX, 279; Instit. 1854, 279. Die ausführl. Abhandlung Journal des Mathématiques pures et appliquées, Liouville, XX, 1.

diese für offene wie gedeckte Pfeifen am Besten bei solchen Tönen sich ergiebt, welche ihrer Normalreihe angehören, am Schlechtesten bei jeder Pfeifenart für solche Töne, welche der Normalreihe der andern Art angehören. Die Schwingungsknoten sind Stellen kleinster Geschwindigkeit, die Schwingungsbäuche Stellen kleinster Aenderung der Dichte. Wenn bei einer beiderseits offenen Röhre die Resonanz gut ist, liegen an beiden Enden Schwingungsbäuche; geht man nun in der Tonhöhe herab, so nähert sich der Mundöffnung der Pfeife der zunächst gelegene Schwingungsknoten, und fällt, wenn die Resonanz am Schlechtesten geworden ist, an die Mundöffnung selbst.

Töne beim Ausströmen der Luft.

Sondhaufs (1) hat eine Untersuchung angestellt über die Töne, welche beim Ausströmen der Luft aus Oeffnungen in dünner Wand namentlich dann entstehen, wenn der Luftstrahl in einigem Abstand von der Ausflufsöffnung an scharfen Kanten vorüber, oder durch eine zweite Oeffnung von gleicher Gröfse hindurchgeht. Wir dürfen nicht unterlassen zu bemerken, dafs F. Savart (2) bereits vor längerer Zeit eine ganz ähnliche Untersuchung angestellt hat und auch zu gleichen experimentellen Resultaten gelangt ist. Beide Physiker fanden, dafs die Höhe der unter solchen Umständen entstehenden Töne proportional mit der Ausflufsgeschwindigkeit zunimmt und im umgekehrten Verhältnisse des Abstandes der Kante oder zweiten Oeffnung von der Ausflufsmündung steht. Sondhaufs prefste die Luft mittelst eines doppelten Blasebalgs in einen Glascylinder, an dessen oberem Ende in dünnwandigen Deckeln die Ausflufsöffnungen sich befanden, und welcher aufserdem mit einem Wassermanometer in Verbindung stand. Er experimentirte bei Luftpressungen von 1 bis 70 Millimetern und bei Abständen der Stofsplatte von 1 bis 18 Millimetern.

(1) Pogg. Ann. XCI, 126. 214; von Masson auszugsweise mitgetheilt Ann. ch. phys. [3] XLI, 176. — (2) Instit. 1840 (Nr. 333), 170 u. 171.

Töne beim Ausströmen der Luft.

Je gröfser dieser Abstand war, desto schwächer mufste der Luftdruck sein, wenn überhaupt ein Ton entstehen sollte, und durch stetige Aenderung des Luftdrucks mit entsprechender Aenderung des Plattenabstandes konnten stetige Folgen im Ganzen sehr hoher Töne hervorgebracht werden, welche nur zuweilen durch Rücksprünge auf frühere Töne unterbrochen wurden. Die Weite der Oeffnung war, wofern sie nur überhaupt gegen die Weite des Ausflufscylinders zurücktrat, von keinem Einflufs, wie auch Savart gefunden hatte, und ebenso war die Betheiligung der Luft im Cylinder an den Tonschwingungen unter diesen Umständen unwesentlich. Nur hie und da gab ein in gröfserer Stärke hervortretender Ton zu erkennen, dafs er eine günstige Resonanz in einem Aliquotton der Luftmasse des Cylinders gefunden hatte. War aber der Cylinder von nicht viel gröfserem Querschnitt, als die Ausflufsöffnung, so war die Resonanz der in demselben eingeschlossenen Luft von so wesentlichem Einflufs, dafs fast nur die ihr eigenthümlichen Grund- und Obertöne in dem Luftstrahl merkliche Stärke erlangten. Auch auf diesen Umstand der Tonverstärkung durch benachbarte resonanzgebende Luftsäulen hatte Savart bereits aufmerksam gemacht.

In der Erklärung des gedachten Phänomens gehen beide Physiker auseinander. Savart geht von der Beschaffenheit des Wasserstrahls aus, welcher in einigem Abstand von der Ausflufsöffnung seine homogene Beschaffenheit verliert und vermöge seiner discontinuirlichen Form beim Stofs gegen Platten Töne erzeugt, deren Höhe ebenfalls proportional der Ausflufsgeschwindigkeit wächst. Sondhaufs ist der Ansicht, dafs der Luftstrahl durch die Reibung an der Kante, an welcher er vorbeistreicht, oder an den Rändern der zweiten Oeffnung, durch welche er dringt, zum Tönen gebracht werde, wie ein Stab, den man durch Reiben an seiner Oberfläche in Schwingungen versetze. Um das isolirte Schwingen des Luftstrahls innerhalb der unmittelbar umgrenzenden ruhenden Luft plausibel zu ma-

chen, erinnert Sondhaufs an den Ton, welcher entsteht, wenn man mit feuchtem Finger über ein glattes Brett fährt. Der hohe Ton werde dann auch durch die isolirten Schwingungen der getroffenen Stellen des Brettes erzeugt. Beide Analogieen scheinen uns nicht glücklich gewählt, insbesondere hängt bei dem letzteren Phänomen die Tonhöhe von der Periode der intermittirenden Stöfse des über die Fläche gleitenden Fingers, nicht aber von der besondern Beschaffenheit der Unterlage ab. Sondhaufs hat, wie Savart, den Luftstrahl durch beigemischten Rauch sichtbar gemacht, allein nur wahrgenommen, dafs der Strahl in einigem Abstand von der Ausflufsöffnung seine glatte Beschaffenheit verliert und sich mit der umgebenden Luft zu mischen beginnt. Ein Ton entstand nur, wenn die Stofsplatte in den noch unveränderten Theil des Strahls gehalten wurde. Savart dagegen giebt an, periodische Anschwellungen in dem Luftstrahl wahrgenommen zu haben, ähnlich denjenigen, welche im Wasserstrahl der wirklichen Auflösung in Tropfen vorangehen.

Töne beim Ausströmen der Luft.

Eine zweite Abtheilung seiner Untersuchung hat Sondhaufs den Tönen gewidmet, welche beim Ausströmen der Luft aus Oeffnungen in dicker Wand entstehen, wenn letztere zugleich Decke eines engen Rohres ist. Die Töne kommen dann mit den Grund- oder Obertönen der in dem Rohre enthaltenen Luftsäule überein. Sondhaufs bemerkt, dafs die Schwingungen, in welche der austretende Strahl durch die Reibung an den Wänden der kurzen Röhre versetzt werde, welche die Ausflufsöffnung in dicker Wand bildet, kräftiger sein müfsten, als bei dem Stofs gegen scharfe Kanten und dünne Platten, da sie die Luftsäule in dem Rohr in starke Mitschwingung zu versetzen vermöchten. Den Vorgang bei dem Pfeifen mit dem Munde hält er wohl mit Recht für identisch mit dem beschriebenen Phänomen. Die Töne in den Röhren kommen noch sehr gut zu Stande, wenn die Decken, welche die Ausflufsöffnung umschlossen, aus weichen Substanzen, wie Kork, Leder, Gutta-Percha oder Caoutchouk bestanden.

Optik. Lichtausstrahlungsvermögen.

Provostaye und Desains (1) haben mittelst einer photometrischen Methode, welche sich auf das Gesetz von Malus gründet, das Lichtausstrahlungsvermögen glühender Flächen verglichen. Ein Gold- oder Platinstreifen wurde auf der Vorderseite zur Hälfte mit Kupferoxyd geschwärzt, während auf der Rückseite die entgegengesetzte Hälfte geschwärzt war, um die thermischen Wirkungen auszugleichen. Der Streifen wurde alsdann durch den galvanischen Strom zum Glühen gebracht. Die überzogenen Stellen sendeten bei weitem mehr Licht aus, als die blanken Metallflächen. Der Unterschied war bei dem Gold gröſser als beim Platin. Das Verhältniſs der Lichtstärke der überzogenen und blanken Goldfläche war bei der Rothglühhitze etwa 10 : 1.

Licht des electrischen Funkens.

Alter (2) hat das Licht prismatisch zerlegt, welches bei Unterbrechung eines galvanischen oder mächtigen electromagnetischen Stromes zwischen Polspitzen aus verschiedenen Metallen entsteht, und hat je nach der Substanz eine sehr ungleiche Vertheilung heller Streifen durch das ganze Spectrum beobachtet. Die folgende Uebersicht deutet durch die Anzahl der Striche die Menge der hellen Bänder an, welche bei Anwendung verschiedener Metalle in den prismatischen Farbenräumen sichtbar waren :

	Roth	Orange	Gelb	Grün	Blau	Indigo	Violett
Silber	I	I	I	I			
Kupfer		II	I	III			
Zink	I	II	I		III	I	
Quecksilber		I	I			I	I
Platin	II	I	II	III	II		
Gold	I	I	I	I			
Antimon		IIII	II	I			
Wismuth	I	I	I	II		I	I
Zinn	I	II	III	I	I	I	I
Blei	I	II	II	IIII		II	I
Eisen		I		IIII			
Messing	I	II	I	III	III	I	

(1) Compt. rend. XXXVIII, 977; Instit. 1854, 197; Arch. ph. nat. XXVI, 268; Pogg. Ann. XCIII, 151. — (2) Sill. Am. J. [2] XVIII, 55.

W. Thomson (1) hat Schätzungen aufgestellt für die Dichte des Lichtäthers und den mechanischen Kraftwerth einer Kubikmeile Sonnenlicht. Er geht von der Bestimmung Pouillet's aus, wonach die Kraft des Sonnenlichtes an der Erdoberfläche auf den Quadratfufs und für eine Secunde 0,06 Wärmeeinheiten oder 83 Fufspfunden gleich zu setzen ist. Diese Kraft wird aber von einer bewegten Masse entwickelt, deren Grundfläche der Quadratfufs, deren Höhe dagegen so viel Fufse beträgt, als das Licht in einer Secunde durcheilt. Danach berechnet sich die mechanische Kraft eines Kubikfufses Sonnenlicht an der Erdoberfläche zu 0,0000819 Fufspfund und diejenige einer Kubikmeile zu 12050 Fufspfund. Ist nun ϱ die Menge der in einem gewissen Raume in Bewegung befindlichen Aethersubstanz, v die gröfste Schwingungsgeschwindigkeit, so berechnet Thomson das mechanische Moment in einem geradelinig polarisirten Strahl zu $\frac{1}{2}\ \varrho\ v^2$, in einem circular polarisirten zu $\varrho\ v^2$, für elliptisch polarisirte Strahlen liegt das Moment zwischen diesen beiden Grenzwerthen. Drückt nun endlich n den Bruchwerth $\frac{v}{V}$ aus, wo V die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes bedeutet, so ist die in einer Kubikmeile enthaltene Aethermasse $= \frac{n^2}{2649\ .\ 10^9}$; so dafs z. B. für $n = \frac{1}{50}$, ein Werth, der gewifs nicht überschritten wird, eine Kubikmeile nicht mehr als $\frac{1}{1060\ .\ 10^6}$ Pfund Masse enthalten würde. Diefs ist indessen beträchtlich mehr Masse, als die interplanetaren Räume enthalten würden, wenn man sich die Erdatmosphäre in einer dem Mariotte'schen Gesetze entsprechenden Verdünnung darin ausgebreitet dächte.

Dichte des Lichtäthers.

Foucault (2) hat seine Methode, die Geschwindigkeit des Lichtes in der Luft und im Wasser zu verglei-

Geschwindigkeit des Lichtes in der Luft und im Wasser.

(1) Compt. rend. XXXIX, 529. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLI, 129.

Geschwindigkeit des Lichtes in der Luft und im Wasser.

chen, über welche in einem früheren Berichte (1) übrigens schon Mittheilung gemacht wurde, in einer ausführlicheren Publication beschrieben. Die Methode gründet sich auf einen von Arago ausgegangenen Vorschlag, den Wheatstone'schen rotirenden Spiegel zur Vergleichung der Geschwindigkeiten zu benutzen; allein Foucault hat durch äufserst sinnreiche Combinationen den Vorschlag erst practisch ausführbar gemacht. Unter den nämlichen Umständen, unter welchen das Bild der durch die Luft gegangenen Strahlen durch den rotirenden Spiegel eine Verschiebung von $0^{mm},375$ erlitt, betrug die Verschiebung des Bildes der durch das Wasser gegangenen Strahlen $0^{mm},469$, ein Unterschied also, welcher der Beobachtung nicht entgehen kann. Bezüglich der historischen Notizen, der speciellen Einrichtung des Apparates und der anzuwendenden Correctionsformeln verweisen wir auf die Abhandlung. Die allgemeine Anordnung des Apparates und die Versuchsmethode sind in unsern früheren Berichten in genügender Ausführlichkeit beschrieben.

Aberration des Lichtes.

Das Phänomen der Aberration einerseits, und der Versuch Arago's, wonach die Bewegung der Erde keinen Einflufs hat auf die Brechung, welche das Licht eines Sterns in einem Glasprisma erleidet, andererseits, führten Fresnel zu der Hypothese, dafs der Lichtäther in den Molecularzwischenräumen brechender Medien nicht absolut unbetheiligt sei an deren Bewegung, dafs derselbe andererseits aber auch nicht mit gleicher Geschwindigkeit oder in seiner ganzen Masse dieser Bewegung folge. Fizeau (2) hat diese Hypothese Fresnel's gestützt durch einen scharfsinnigen Versuch, aus welchem sich zugleich der Grad der Betheiligung des Aethers an der Bewegung des brechenden Körpers als abhängig von dem Brechungscoëfficienten erwies. Beer (3) hat nun mittelst mathematischer Dis-

(1) Jahresber. f. 1850, 129. — (2) Jahresber. f. 1851, 132. — (3) Pogg. Ann. XCIII, 213.

cussion sowohl des gewöhnlichen Aberrationsphänomens, als auch des Arago'schen Versuchs, die Art jener Abhängigkeit näher formulirt. Ist v die Geschwindigkeit des brechenden Mediums, u . v diejenige des in den Molecularzwischenräumen gelagerten Aethers, so findet Beer mittelst Betrachtungen, welche ohne Zugabe einer Figur nicht verständlich wiederzugeben sein möchten, den Werth von u (des Correptionscoëfficienten des Aethers) $= \frac{n^2 - 1}{n^2}$, wo n den Brechungscoëfficienten des betreffenden Mediums bezeichnet. Die Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2}$ v giebt die Mafse des Fizeau'schen Interferenzversuchs mit befriedigender Annäherung wieder. Aberration des Lichtes.

Fizeau (1) hat auf den Umstand, dafs der Aether sich an der Bewegung der Körper auf der Erde nicht, oder doch nicht in vollem Mafse betheiligt, einen Gedanken zur Messung der Umlaufsbewegung der Erde gegründet. Denkt man sich eine Lichtquelle und einen senkrecht auffangenden Schirm in Ruhe, so hängt dessen Beleuchtung nur von der Intensität des Lichtes und dem Abstand des Schirmes ab. Sind aber Quelle und Schirm in Bewegung, ohne ihren Abstand zu ändern, so mufs, wenn der Aether in Ruhe bleibt, die Intensität der Beleuchtung gröfser sein, wenn die Bewegung in dem Sinne vom Schirm zur Lichtquelle, als wenn sie in entgegengesetztem Sinne gerichtet ist. Fizeau glaubt, dafs wenn man die Lichtquelle und den Schirm mit einer Wärmequelle und einem Thermomultiplicator vertauschte, man den Einflufs der Erdumdrehung in dem gedachten Sinne würde nachweisen können.

Poppe (2) theilt die Beschreibung schöner Interferenzerscheinungen mit, welche er wahrnahm, wenn er beugende Oeffnungen mit einem Tropfen Flüssigkeit füllte. Interferenzerscheinungen.

(1) Pogg. Ann. XCII, 652, aus Moigno's Cosmos I, 673 u. 690. — (2) Jahresber. d. physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. für 1853 bis 1854, 36.

Theorie des Lichtes.

Beer (1) hat in einer Reihe einander rasch folgender Abhandlungen eine Lücke in der Theorie der Aetherbewegung ausgefüllt, deren Vorhandensein von Allen, welche sich in den letzten Jahrzehnten mit der theoretischen Optik beschäftigten, schmerzlich empfunden worden war. Bekanntlich hatte Cauchy (2) schon vor geraumer Zeit Formeln für die Intensität und Phase des an der Grenzfläche zweier isotropen Mittel partiell oder total reflectirten polarisirten Lichtes mitgetheilt, welche, auf opake und auf durchsichtige Körper gleich anwendbar, die für die letzteren von Fresnel entwickelten Ausdrücke nur als einen speciellen Fall erscheinen liefsen. Die Formeln Cauchy's gewannen ein erhöhtes Interesse, nachdem die schönen experimentellen Untersuchungen Jamin's (3) ihre Uebereinstimmung mit der messenden Beobachtung gezeigt und zugleich ergeben hatten, dafs die seither nur an Metallen und einigen durchsichtigen Körpern von hoher Brechkraft wahrgenommene elliptische Polarisation des zurückgeworfenen Lichtes der ganz allgemeine Fall sei, so dafs die Fresnel'schen Reflexionsformeln in aller Strenge vielleicht gar nicht, jedenfalls aber nur auf eine äufserst geringe Zahl von Körpern anwendbar bleiben. Durch »die unbegreifliche Zurückhaltung« Cauchy's waren die allgemein gültigen Reflexionsformeln seither nur im Resultat bekannt, ihre Ableitung fehlte. Nachdem Beer dieselbe gegeben hat, gebührt ihm mindestens die Hälfte des Verdienstes, diesen Zweig der theoretischen Optik wissenschaftlich begründet zu haben, und dies um so mehr, als, bezüglich der totalen Reflexion wenigstens, jene Ableitung zu einer nicht unwesentlichen Berichtigung der Cauchy'schen Formeln geführt hat. Während Beer in den ersten Abhandlungen noch von einigen von Cauchy aufgestellten Voraussetzungen ausging, hat er sich in den

(1) Pogg. Ann. XCI, 115. 268. 467. 561; XCII, 402. 522. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 169; f. 1850, 152. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 171. 173. 177; f. 1849, 104; f. 1850, 138. 153.

folgenden mehr und mehr davon frei gemacht und schliefslich die ganze Theorie der Reflexion und Brechung an isotropen Mitteln aus den ersten allgemeinen Bewegungsgleichungen des Aethers abgeleitet. Der Plan dieser Berichte gestattet uns eine ausführliche Mittheilung der Beer'schen Entwicklungen nicht, im Auszuge würden dieselben nicht verständlich sein. Wir beschränken uns daher darauf, die physikalischen Voraussetzungen hervorzuheben, von welchen in den einzelnen Arbeiten ausgegangen ist, sowie die Resultate, zu welchen die Entwicklungen führten. Theorie des Lichtes.

In der ersten Abhandlung, in welcher die Fresnel'schen Reflexionsformeln aus den Bewegungsgleichungen des isotropen Aethers abgeleitet sind, bestehen die letzteren Gleichungen unter der Annahme, dafs die Amplitude der Schwingungen verschwindet gegen den Abstand zweier Aethertheilchen. Beer unterscheidet den isotropen Raum des ersten, denjenigen des zweiten Mittels und aufserdem eine Uebergangsschicht, in welcher der Aether rasch aber stetig aus dem Zustand des ersten Mittels in denjenigen des zweiten übergeht und welche durch die mathematische Grenzfläche beider Mittel in zwei parallele Schichten gespalten ist. Die beschleunigende Kraft in jedem der isotropen Räume ergiebt sich aus den allgemeinen Gleichungen aus drei Theilen bestehend, einem constanten, von dem Ausschlag unabhängigen, welcher aber für die isotropen Mittel sich auf Null reducirt, einem zweiten, diesem Ausschlage proportionalen, und einem dritten (p), der seinerseits aus zwei Theilen t und t' besteht, der erstere herrührend von der oberhalb des betreffenden Theilchens liegenden Aethermafse, der zweite von der unterhalb gelegenen. In isotropen Mitteln sind t und t' einander gleich und entgegengesetzt, so dafs sie sich völlig aufheben, also durchaus nur der zweite Theil der beschleunigenden Kräfte wirksam bleibt. Die Hypothese Beer's, auf welche die Herleitung der Fresnel'schen Formeln sich gründet, besteht nun darin, dafs auch in der Uebergangsschichte die absolute Gröfse

Theorie des Lichtes.

der Componenten t und t' erhalten bleibe und damit auch in jener Schichte die Theilkraft p verschwinde. Dies hindert nicht, dafs die mit der Einfallebene parallelen Schwingungen bei dem Durchgange durch jene Schichte aufserordentlich rasch, aber doch stetig in Gröfse und Richtung sich ändern. Bezeichnen a die Amplituden der mit der Einfallebene parallelen Schwingungen im einfallenden (i), reflectirten (l) und gebrochenen (r) Strahle, b die entsprechenden Amplituden des rechtwinkelig zur Einfallebene schwingenden Lichtes, so ist

$$a_l = \frac{\tan (r - i)}{\tan (r + i)} a_i ; a_r = \frac{2 \sin r \cos i}{\sin (r + i) \cos (r - i)} a_i$$

$$b_l = \frac{\sin (r - i)}{\sin (r + i)} . b_i ; b_r = \frac{2 \sin r \cos i}{\sin (r + i)} b_i$$

Bezüglich der Herleitung der allgemein für durchsichtige und undurchsichtige Körper geltenden Formeln können wir sogleich zu einer der letzten Abhandlungen Beer's übergehen, da die früheren, ähnlich der oben besprochenen, nur als Vorläufer auzusehen sind, welche einzelne specielle Fälle behandeln. Es liegen der Theorie der Reflexion zwei Principien zu Grunde, deren erstes, das *Princip der correspondirenden Bewegungen*, verlangt, dafs die Periode aller bei dem Uebergange des Lichtes aus einem Mittel in das andere vorkommenden Bewegungen gleich sei (1); während das zweite, das *Princip der Continuität der Bewegung*, fordert, dafs der Ort der Aethertheilchen auf einem beliebigen Einfallslothe in der Uebergangsschichte zu keiner Zeit eine Unterbrechung der Stetigkeit erleide. — Das erste Princip wird dadurch in die Rechnung eingeführt, dafs man in den Gleichungen der Wellenbewegungen dem Quotienten aus der Geschwindigkeit in die Wellenlänge, also der Oscillationsdauer, stets den nämlichen Werth beilegt. Das zweite

(1) Dieses Princip ist nur für die reine Oberflächenwirkung aufgestellt, es wird durch die von Stokes entdeckten Erscheinungen der Fluorescenz nicht alterirt.

Princip ist identisch mit der Annahme, dafs die beiden Curven, in welchen die einem Einfallslothe angehörigen Aethertheilchen zu irgend einer Zeit der Bewegung in beiden aneinander stofsenden Mitteln geordnet sind, an der Trennungsfläche selbst stetig in einander übergehen. Daher nicht nur die Ausschläge eines Theilchens der brechenden Fläche nach den drei Coordinatenaxen, wie sie sich aus der Bewegung des einen und des anderen Mittels ergeben, einander gleich sein müssen, sondern auch deren Ableitungen nach der mit dem Lothe zusammenfallenden Ordinate, was geometrisch die Bedeutung einer gemeinschaftlichen Tangente der beiden krummlinigen Oerter der Aethertheilchen an jenem Punkt der Trennungsfläche hat. Theorie des Lichtes.

Von Green ist zuerst darauf aufmerksam gemacht worden, dafs die Annahme der aus dem einfallenden Lichte hervorgehenden zurückgeworfenen und gebrochenen Strahlen nicht genüge, um den Hergang der Spiegelung und Brechung selbst, mit allen Eigenthümlichkeiten der Phase und Intensität, als einen stetig verlaufenden Procefs zu begreifen. Es müssen aufserdem noch Bewegungen vorhanden sein, deren Amplitude Function des Abstandes von der spiegelnden Ebene ist, in der Art, dafs sie rasch nach einem geometrischen Verhältnifs abnimmt, wenn der Abstand von der Spiegelungsebene in arithmetischem Verhältnisse wächst. Cauchy hat diese Bewegungen *verschwindende* Strahlen genannt und ihnen Attribute beigelegt, welche von den Annahmen Green's abwichen, und bis jetzt nur durch die Resultate gerechtfertigt waren, welche sich daraus für die zurückgeworfenen und gebrochenen Strahlen ergaben. Beer ist es gelungen, auch jene Attribute durch die allgemeinen Bewegungsgesetze des Aethers zu begründen.

Es giebt übrigens zwei Arten solcher verschwindenden Strahlen, welche ihrer physikalischen Bedeutung nach wesentlich verschieden sind. Die *erste* Art *entsteht*, wenn eine unbegrenzte Wellenbewegung nach der Trennungsfläche zweier Mittel vorschreitet. Sie besteht bei der partiellen Reflexion

Theorie des Lichtes.

an durchsichtigen Mitteln, wenn das einfallende Licht parallel der Einfallebene schwingt, aus zwei Schaaren ebener Wellen von longitudinal-elliptischen, der Einfallebene parallelen Oscillationen; ihre auf der Einfallebene und Spiegelungsfläche senkrechten Wellen pflanzen sich parallel mit letzteren mit einer von der Incidenz abhängigen Geschwindigkeit fort, die eine Schaar im ersten, die andere im zweiten Mittel. Bei der Totalreflexion tritt aufser jenen beiden verschwindenden Wellenbewegungen im dünneren Mittel noch eine dritte ähnliche auf (der von Beer sogenannte streifende Strahl), welche sich durch die Gröfse, von der die Schwächung der Amplitude bei wachsendem Abstand von der Spiegelungsfläche abhängig ist, von jenen unterscheidet. Wenn die einfallenden Oscillationen senkrecht zur Einfallebene stehen, so tritt nur bei der Totalreflexion im dünneren Mittel ein verschwindender Strahl auf, dessen Oscillationen dann gleichfalls zur Einfallsebene senkrecht stehen.

Eine *zweite* Art von verschwindenden Strahlen bildet der in opaken Mitteln gebrochene Strahl. Seine Oscillationen sind, je nach der Polarisation des einfallenden Lichtes, longitudinal-elliptisch und mit der Einfallebene parallel, oder geradelinig und auf jener Ebene senkrecht. Sie nehmen in beiden Fällen mit wachsendem Abstand von der Trennungsfläche rasch ab, und für diese eigenthümliche Absorption gilt wieder ein besonderer Ausdruck. Characteristisch für diesen Strahl ist die Eigenschaft, dafs sein Brechungsverhältnifs ν von der Incidenz in der Art abhängt, dafs $\nu^2 = n^2 + \sin^2 i$, wo n den Brechungsindex für normale Incidenz bedeutet. Bezeichnet g den Auslöschungscoëfficienten für senkrechte Incidenz, γ denselben für einen Einfallwinkel i, so ist auch : $\gamma^2 = g^2 + \sin^2 i$.

Beer wählt bei allen seinen Entwicklungen das Einfallsloth als Axe der z, ζ, $\mathfrak{z}$, den Durchschnitt der Einfallebene mit der Spiegelungsebene als Axe der x, ξ, $\mathfrak{x}$, und eine zu beiden in der Spiegelungsebene gezogene Senkrechte

als Axe der y, η, $\mathfrak{y}$. Wenn $E_l = 0$, $E_l = 0$, $E_r = 0$, die Gleichungen der einfallenden, gespiegelten und gebrochenen Welle sind, und ferner: Theorie des Lichtes.

$$\frac{2\pi}{\lambda}(vt - E_l) = V_l,\ \frac{2\pi}{\lambda}(vt - E_l) = V_l,\ \frac{2\pi}{\lambda'}(v't - E_r) = V_r$$

gesetzt wird, so sind die Gleichungen der Strahlen folgende:

I. Die Oscillationen mit der Einfallebene parallel:

1. *Einfallender Strahl*

$$\xi_l = a_l \cos i \,.\, \sin(V_l + L_l);\ \eta_l = 0;\ \zeta = a_l \sin i \sin(V_l + J_l)$$

2. *Gespiegelter Strahl*

$$\xi_l = a_l \cos i \,.\, \sin(V_l + L_l);\ \eta_l = 0;\ \zeta = a_l \sin i \sin(V_l + L_l)$$

3. *Gebrochener Strahl*

$$\xi_r = \mathfrak{x}_r\, e^{dz} \sin(V_r + X);\ \eta_r = 0;\ \zeta = \mathfrak{z}_r\, e^{dz} \sin(V_r + Z).$$

Die Phasen X und Z werden nur in besonderen Fällen gleich, daher die Bahnen der schwingenden Theilchen im Allgemeinen Ellipsen sind, deren Ebenen der Einfallebene parallel sind. d ist eine von der Oscillationsdauer abhängige, die Absorption bestimmende Gröfse; sie gilt für opake Körper, z. B. die Metalle, und ist Null zu setzen, wenn die Erscheinungen an durchsichtigen Körpern abgeleitet werden sollen. Aufser den obigen Strahlen besteht noch 4. *ein Paar verschwindender Strahlen* mit den Gleichungen

$$\xi_s = \mathfrak{r} \,.\, e^{-cz} \cos\left\{\frac{2\pi}{l}(\mathfrak{v}t - x \sin i)\right\};\ \eta_s = 0;\ \zeta_s = \mathfrak{z} \,.\, e^{-cz} \sin\left\{\frac{2\pi}{l}(\mathfrak{v}t - x \sin i)\right\}$$

$$\xi'_s = \mathfrak{r}' \,.\, e^{c'z} \cos\left\{\frac{2\pi}{l'}(v't - x \sin i'\right\};\ \eta'_s = 0;\ \zeta'_s = \mathfrak{z}' \,.\, e^{c'z} \sin\left\{\frac{2\pi}{l'}(\mathfrak{v}'t - x \sin i')\right\}$$

Damit die Bewegungen in beiden Mitteln an der Grenzfläche übereinstimmen, mufs man setzen

$$\frac{v}{\lambda} = \frac{v'}{\lambda'} = \frac{\mathfrak{v}}{l} = \frac{\mathfrak{v}'}{l'};\ \frac{\sin i}{\lambda} = \frac{\sin i'}{\lambda'} = \frac{\sin i}{l} = \frac{\sin i'}{l'};$$

Die erste Gleichungsgruppe drückt aus, dafs die Oscillationsdauer erhalten bleibe, die zweite, dafs sämmtliche Oscillationen in Richtung der brechenden Fläche mit gleicher Geschwindigkeit fortgepflanzt werden. Indem Beer aufser-

Theorie des Lichtes. dem noch das oben ausgesprochene Princip der Continuität der Bewegung auf die vorstehenden Gleichungen anwendet, ferner die Relationen :

$$c = \sqrt{K^2 + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\sin i\right)^2};\ c' = \sqrt{K'^2 + \left(\frac{2\pi}{\lambda'}\sin r\right)^2};\ \frac{2\pi}{\lambda K} - \frac{2\pi}{\lambda' K'} = \varepsilon$$

einführt, worin K und K' die sogenannten Auslöschungscoëfficienten der beiden aneinander grenzenden Mittel für normale Incidenz, c und c' diese Coëfficienten für eine beliebige Incidenz, ε den von Jamin eingeführten Ellipticitätscoëfficienten bezeichnen, indem er endlich noch γ für $\frac{\lambda d}{2\pi}$ schreibt, erhält er folgende Formeln :

$$\frac{a_1^2}{a_i^2} = \frac{[\cos(i+r) + \gamma\varepsilon\sin i\sin r]^2\sin^2 i + [\varepsilon\sin^2 i\sin(i+r) - \gamma\sin r\cos i]^2}{[\cos(i-r) - \gamma\varepsilon\sin i\sin r]^2\sin^2 i + [\varepsilon\sin^2 i\sin(i-r) + \gamma\sin r\cos i]^2} \times \frac{\sin^2(i-r) + \gamma^2\sin^2 r}{\sin^2(i+r) + \gamma^2\sin^2 r}$$

$$\tan J_1 = \frac{-\varepsilon\sin^2 i\,[\sin^2(i-r) + \gamma^2\sin^2 r] + \gamma\sin^2 r}{\sin i\sin(i-r)\cos(i-r) + \gamma^2\sin^2 r\cos i} \qquad (A)$$

$$\tan L_1 = \frac{\varepsilon\sin^2 i\,[\sin^2(i+r) + \gamma^2\sin^2 r] - \gamma\sin^2 r}{\sin i\sin(i+r)\cos(i+r) + \gamma^2\sin^2 r\cos i}$$

II. Die Oscillationen auf der Einfallebene senkrecht. In diesem Falle entwickeln sich keine verschwindenden Strahlen, daher nur die drei folgenden Gleichungen in Betracht kommen :

1. Einfallender Strahl. 2. Gespiegelter Strahl. 3. Gebrochener Strahl.

$$\eta_i = b_i\cos(V_i + J_2) \qquad \eta_l = b_l\sin(V_l + L_2) \qquad \eta_r = b_r e^{ds}\sin V_r$$

woraus dann die folgenden Formeln hervorgehen :

$$\frac{b_l^2}{b_i^2} = \frac{\sin^2(i-r) + \gamma^2\sin^2 r}{\sin^2(i+r) + \gamma^2\sin^2 r};\ \tan J_2 = -\frac{\gamma\sin r}{\sin(i+r)},\ \tan L_2 = -\frac{\gamma\sin r}{\sin(i-r)} \qquad (B)$$

Die beiden Systeme (A) und (B) umfassen alle Fälle der partiellen Reflexion; bei der totalen mufs aufser den aufgeführten noch der streifende Strahl Berücksichtigung finden. Bemerkenswerth ist, dafs Beer die obigen Relationen über die Abhängigkeit der Auslöschungscoëfficienten K und K', sowie der Brechungs- und Auslöschungsverhältnisse ν und γ bei der Metallreflexion von der Incidenz, welche bei Cauchy nur als willkürliche Annahmen auf-

treten, in seiner letzten Publication über die Theorie der Zurückwerfung (1) aus den allgemeinen Gleichungen der Aetherbewegung abgeleitet hat. Theorie des Lichtes.

Will man von obigen allgemeinen Formeln zu denjenigen für die Spiegelung an durchsichtigen Körpern übergehen, so hat man $\gamma = \frac{\lambda}{2\pi}$ d Null zu setzen und findet:

$$\text{I} \quad \frac{a_l^2}{a_l^2} = \frac{\tan^2(i-r) + \varepsilon^2 \sin^2 i \tan^2(i-r) \tan^2(i+r)}{\tan^2(i+r) + \varepsilon^2 \sin^2 i \tan^2(i+r) \tan^2(i-r)}$$

$$\tan J_1 = \varepsilon \sin i \tan(i-r); \tan L_1 = -\varepsilon \sin i \tan(i+r) \qquad (C)$$

Für den gebrochenen Strahl folgt aufserdem noch

$$\frac{a_r^2}{a'^2} = \frac{4 \sin^2 r \cos^2 i}{\sin^2(i+r)\cos^2(i-r) + \varepsilon^2 \sin^2 i \sin^2(i+r) \sin^2(i-r)}$$

$$\text{II.} \quad \frac{b_l^2}{b'^2} = \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)};$$ und für den gebrochenen Strahl

$$\frac{b_r^2}{b_l^2} = \frac{4 \sin^2 r \cos^2 r}{\sin^2(i+r)} \qquad (D)$$

Im System (C) ist die Phase des gebrochenen Strahles Null angenommen. Um die Formeln mit dem System (D), worin die Phase des einfallenden Lichtes gleich Null angenommen ist, in Uebereinstimmung zu setzen, hat man in jenen J_1 Null anzunehmen, dann wird die Phase des reflectirten Strahles aus der Relation $L = L_1 - J_1$ gefunden, so dafs:

$$\frac{\varepsilon \sin i [\tan(i+r) + \tan(i-r)]}{1 - \varepsilon^2 \sin^2 i \tan(i+r) \tan(i-r)} = \begin{cases} \tan(L-\pi), & \text{wenn } i + r < \frac{\pi}{2} \\ \tan L, & \text{wenn } i + r > \frac{\pi}{2} \end{cases} \qquad (E)$$

Für das gebrochene Licht hat man

$$\tan R = -\varepsilon \sin i \tan(i-r).$$

Würde man in (C) und (D) auch noch den Ellipticitätscoëfficienten Null setzen, so käme man auf die Fresnel'schen Formeln zurück. Verbindet man die beiden Systeme (C) und (D), so ergiebt sich das Verhältnifs der Amplituden des in den beiden Hauptrichtungen schwingenden zurückgeworfenen Lichtes und der Unterschied L der Phase beider Strahlen.

(1) Pogg. Ann. XCII, 522.

Theorie des Lichtes.

Es ist nämlich :

$$\frac{a_1^2}{b^2} = \frac{\cos^2(i+r) + \varepsilon^2 \sin^2 i \sin^2(i+r)}{\cos^2(i-r) + \varepsilon^2 \sin^2 i \sin^2(i-r)}$$

und der Phasenunterschied ist gleich L, also durch die Gleichungen (E) gegeben. Diese letzteren Formeln sind es, welche Jamin für die experimentelle Bestätigung am Geeignetsten fand.

Die allgemeinen Gleichungen (A) und (B) führen aber auch zu Cauchy's Formeln für Metallreflexion, wenn man ε Null setzt, also annimmt, dafs der immer sehr kleine Ellipticitätscoëfficient verschwinde gegen die übrigen vorkommenden Gröfsen des Brechungsindex und des Auslöschungscoëfficienten. Man findet zunächst :

$$\frac{a_1^2}{a_1^2} = \frac{[\cos^2(i+r)\sin^2 i + \gamma^2 \sin^2 r \cos^2 i]\,[\sin^2(i-r) + \gamma^2 \sin^2 r]}{[\cos^2(i-r)\sin^2 i + \gamma^2 \sin^2 r \cos^2 i]\,[\sin^2(i+r) + \gamma^2 \sin^2 r]}\;; \qquad (F)$$

Indem man $\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\lambda}{\lambda'}$ mit ν bezeichnet und die oben schon erwähnten und von Beer bewiesenen Relationen

$$\gamma^2 = g^2 + \sin^2 i\;;\; \nu^2 = n^2 + \sin^2 i$$

zudem noch die Bezeichnungen

$$\gamma = U \sin u\;;\; \nu \cos r = U \cos u\;;\; g = \Theta \sin \varepsilon\;;\; n = \Theta \cos \varepsilon$$

$$\cos(2\varepsilon - u) \sin\left(2 \operatorname{arc} \tan \frac{U}{\Theta \cos i}\right) = \cot \varphi$$

einführt, so nimmt die Gleichung (F) die Form an

$$\frac{a_1^2}{a_1^2} = \tan\left(\varphi - \frac{\pi}{4}\right) \qquad (G)$$

In ähnlicher Weise findet man für die zur Einfallebene rechtwinkeligen Oscillationen

$$\frac{b_1^2}{b_1^2} = \tan\left(\chi - \frac{\pi}{4}\right) \qquad (H)$$

wo $\cot \chi = \cos u \sin 2 \operatorname{arc} \tan \frac{\cos i}{U}$.

Für den Phasenunterschied δ der beiden Hauptcomposanten des gespiegelten Lichtes ergiebt sich

$$\tan \delta = \frac{2\, U \sin u \sin^2 i \cos i}{\sin^4 i - U^2 \cos^2 i} = \tan 2\,\omega \,.\, \sin u \qquad (I)$$

wenn $\frac{U \cos i}{\sin^2 i} = \tan \omega$ gesetzt wird.

Die Gleichungen (G), (H) und (J) sind die von Cauchy für die Metallreflexion gegebenen (1). Theorie des Lichtes.

Bezeichnet i_1 die Hauptincidenz (bei welcher der Phasenunterschied $= \frac{\pi}{4}$), tan A das Amplitudenverhältnifs der Hauptcomposanten im zurückgeworfenen Strahl, wenn es im einfallenden Strahle = 1 war, wird endlich $u_1 = 2A$, $U_1 = \sin i_1 \tan i_1$ gesetzt, so findet Beer die beiden optischen Constanten eines opaken Mittels, den Brechungscoëfficienten und Auslöschungscoëfficienten, bei normaler Incidenz durch folgende Ausdrücke gegeben

$$n = U_1 \cos u_1 (1 + \tfrac{1}{2} \cot^2 i_1);\; g = U_1 \sin u_1 (1 - \tfrac{1}{2} \cot^2 i_1),$$

und mittelst derselben leitet er aus Jamin's (2) Messungen folgende interessante Zahlenwerthe für eine Reihe von Metallen ab

Farbe	Silber		Glockengut		Stahl		Zink		Spiegelmetall	
	n	g	n	g	n	g	n	g	n	g
Aeufserst. Roth	0,2329	3,6868	1,0611	3,4097	2,5488	3,7196	2,1989	3,0645	1,1983	3,8560
Mittl. Roth	0,2623	3,4668	1,0332	3,1349	2,3679	3,4684	1,9985	2,9944	1,2006	3,6753
Orange	0,2615	2,9285	1,0305	3,0925	2,2783	3,3393	1,8683	2,9780	1,1631	3,1901
D	0,2694	2,8641	1,0052	2,9468	2,2634	3,3681	1,7735	2,8952	1,1192	3,0748
Gelb	0,2581	2,8133	1,0189	2,9197	2,2194	3,3033	1,5977	2,7830	1,1290	2,9415
E	0,2452	2,6667	1,1827	2,8589	2,0557	3,1620	1,4861	2,7712	1,1785	2,9209
Eb	—	—	1,0855	2,5034	2,0391	3,1370	1,4262	2,7400	1,1597	2,8948
F	0,2463	2,3308	1,1440	2,4427	1,8821	3,0443	1,3028	2,6288	1,1160	2,8185
Blau	0,2229	2,1249	1,1359	2,3373	1,8574	3,1362	1,1901	2,5057	0,9876	2,6297
Indigo	0,2154	2,0321	1,0942	2,2150	1,7520	3,0240	1,0938	2,4707	0,9117	2,5225
H	0,2059	1,8651	1,0952	2,2175	1,6774	2,9677	1,0595	2,4632	0,9383	2,6273
Violett	—	—	1,1507	2,2223	1,6005	2,8700	1,0006	2,3914	0,9117	2,5225
Aeufs. Violett	0,1968	1,7251	1,1267	2,1171	1,4786	2,7394	0,9276	2,2823	0,8471	2,4163

Farbe	Kupfer		Messing	
	n	g	n	g
Roth	0,8865	2,5265	0,8216	2,5760
Orange	0,9478	2,2631	0,8062	2,3828
Gelb	1,1140	2,0456	0,8000	2,2437
Grün	1,3057	1,9075	0,8194	2,0356
Blau	1,3052	1,7523	0,9233	1,7097
Indigo	1,3151	1,7123	1,0340	1,5905
Violett	1,3090	1,6336	1,0797	1,4134

(1) Vgl. damit die Bemerkungen Beer's Pogg. Ann. XCI, 566. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 173.

Theorie des Lichtes.

Die Absorption des Lichtes nimmt bei allen Metallen mit zunehmender Brechbarkeit ab. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nimmt bei Stahl und Zink, sowie bei Silber und Spiegelmetall vom rothen Ende des Spectrums nach dem violetten hin zu, die umgekehrte Erscheinung, wie bei durchsichtigen Mitteln. Im Kupfer nimmt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nach dem Violett hin ab; beim Messing und Glockengute wächst sie anfänglich vom rothen Ende aus, um sich dann auch wieder zu vermindern. Höchst merkwürdig ist, dafs das Licht sich im Silber rascher fortpflanzt, als in der Luft, und dafs ein ähnliches Verhältnifs für die weniger brechbaren Strahlen im Kupfer und Messing, für die brechbareren im Spiegelmetall und Zink stattfindet.

In der Entwicklung über die totale Reflexion findet Beer die folgenden Resultate, bei welchen die Phase des einfallenden Lichtes gleich Null angenommen ist.

I. Die Oscillationen sind der Einfallebene parallel.

1. Gleichung des einfallenden Strahls

$$\varrho_1 = a_1 \sin \frac{2\pi}{\lambda} (v\, t - E_1)$$

2. Gleichung des total reflectirten Strahls

$$\varrho_1 = -\, a_1 \sin \left\{ \frac{2\pi}{\lambda} (v\, t - E_1) + L_1 \right\}$$ wenn man hat:

$$\tan \tfrac{1}{2} L_1 = \frac{1}{\cos i} \left\{ n \sqrt{n^2 \sin^2 i - 1} + \varepsilon \sin^2 i\, (n^2 - 1) \right\} \quad \text{(K)}$$

Die Amplitude ist der des einfallenden Lichtes gleich gefunden, wie es der Begriff der totalen Reflection verlangt.

3. Gleichungen des streifenden Strahls

$$\xi_r = \mathfrak{x}_r\, e^{dx} \cos \left\{ \frac{2\pi}{l_r} (\mathfrak{v}_r\, t - x \sin i_r) + R_1 \right\}$$

$$\zeta_r = \mathfrak{z}_r\, e^{dx} \sin \left\{ \frac{2\pi}{l_r} (\mathfrak{v}_r\, t - x \sin i_r) + R_1 \right\}$$

und in diesen ist $d = \frac{2\pi}{\lambda'} \sqrt{n^2 \sin^2 i - 1}$

$$\tan \acute{R}_1 = \frac{1}{\cos i} \left\{ n \sqrt{n^2 \sin^2 i - 1} + \varepsilon \sin^2 i\, (n^2 - 1) \right\}$$

Theorie des Lichtes.

$$\mathfrak{x}_r = -\frac{n\sqrt{n^2\sin^2 i - 1}}{\sin i\,(n^2-1)}(K+K')\,a_s;\ \mathfrak{z}_r = \frac{n^2-1}{n^2}(K+K')\,a_s$$

$$a_s = \frac{2\sin i\cos i\,(n^2-1)}{\sqrt{n^4\sin^2 i + \cos^2 i - n^2 + p\,\varepsilon}}\cdot\frac{1}{K+K'}\cdot a_i$$

$$p = 2\,n\,(n^2-1)\sin^2 i\sqrt{n^2\sin^2 i - 1}$$

4. Gleichungen der verschwindenden Strahlen

$$\xi_s = \frac{2\pi}{\lambda}\sin i\,\frac{K'}{K}\,e^{-cz}\,a_s\ \cos\left\{\frac{2\pi}{l}(\mathfrak{v}\,.\,t - x\sin i) + S_s\right\}$$

$$\zeta_s = c\,\frac{K'}{K}\,.\,e^{-cz}\,a_s\sin\left\{\frac{2\pi}{l}(\mathfrak{v}\,.\,t - x\sin i) + S_s\right\}$$

$$\xi'_s = \frac{2\pi}{\lambda}\,.\sin i\,\frac{K}{K'}\,e^{c'z}\,a_s\ \cos\left\{\frac{2\pi}{l'}(\mathfrak{v}'t - x\sin i') + S_s\right\}$$

$$\zeta'_s = -\ c'\,.\,\frac{K}{K'}\,.\,e^{c'z}\,.\,a_s\ \sin\left\{\frac{2\pi}{l'}(\mathfrak{v}'t - x\sin i') + S_s\right\}$$

Aufser dem obigen Werth von a_s ist in diese Formeln einzuführen

$$\tan S_s = \frac{1}{\cos i}\left\{n\sqrt{n^2\sin^2 i - 1} + \varepsilon\sin^2 i\,(n^2-1)\right\}$$

$$c = \sqrt{K^2 + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\sin i\right)^2}\ ,\ c' = \sqrt{K'^2 + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\sin i\right)^2}$$

II. Die Oscillationen senkrecht zur Einfallebene.

Von den verschwindenden Strahlen kann hier abgesehen werden und es gelten einfach die Formeln der partiellen neutralen Reflexion. Insbesondere ist für die Phase:

$$\tan\tfrac{1}{2}L_s = \frac{\sqrt{n^2\sin^2 i - 1}}{n\cos i}. \qquad \text{(L)}$$

Indem man die Formeln (K) und (L) verbindet und den sogenannten kritischen Winkel einführt, ergiebt sich schliefslich für den Phasenunterschied δ der beiden Hauptcomposanten der Ausdruck:

$$\tan\frac{\delta}{2} = \frac{\varepsilon\sin^2 J + \sqrt{\sin(i-J)\sin(i+J)}}{\sin^2 i}\cos i$$

welcher von dem von Cauchy gegebenen

$$\tan\frac{\delta}{2} = \frac{\varepsilon\sin^2 i + \sqrt{\sin^2(i-J)\sin(i+J)}}{\sin^2 i}\cos i$$

im ersten Gliede des Zählers verschieden ist.

Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes.

Haidinger (1) hat die Folgerungen, welche sich aus den Erscheinungen der Doppelbrechung, und namentlich des Pleochroïsmus, in Bezug auf die Frage ziehen lassen, ob die Schwingungen des geradelinig polarisirten Lichtes in der Polarisationsebene, oder rechtwinkelig zu derselben stattfinden, nochmals (2) übersichtlich zusammengestellt, und dabei der kritischen Bemerkungen gedacht, welche über seine frühere Darstellung der Sache von Stokes, Ångström, Beer und dem Referenten gemacht worden sind. Es ist wohl nicht erforderlich, das Gewicht der verschiedenen Beweisgründe gegeneinander abzuwägen. Als Gesammtresultat dürfte dies feststehen, dafs, wenn man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und die Absorption eines Strahles in einem doppeltbrechenden Krystall als allein abhängig betrachtet von den Kräften, welche in Richtung der Schwingungen selbst thätig sind, die Consequenz, dafs die Schwingungen rechtwinkelig auf der Polarisationsebene stehen, nicht abzuweisen ist. Auch die Möglichkeit, welche Ångström statuirt, dafs die in der Fortpflanzungsrichtung des Strahls thätigen Kräfte auf die Geschwindigkeit und die Absorption mit einwirken, nimmt jener Consequenz nichts von ihrer Bündigkeit, und wir müssen bekennen, dafs darum Ångström's Einwand uns ohne Erheblichkeit zu sein scheint. Nur wenn man annehmen dürfte, dafs die *rechtwinkelig auf die Schwingungsrichtung und den Strahl thätigen Kräfte* die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und die Absorption *vorzugsweise* bedingen, würde der Haidinger'sche Beweis welchen wir nach Nörrenberg's Vorgang schon früher (3) beibrachten, illusorisch werden. Es ist uns indessen keine Thatsache bekannt, welche zu einer solchen, an sich unwahrscheinlichen Annahme berechtigte. Wenn daher auch, ehe die Unstatthaftigkeit dieser Annahme bewiesen ist, die oben erwähnte Consequenz der zur Polarisationsebene recht-

(1) Wien. Acad. Ber. XII, 685. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 150. — (3) Jahresber. f. 1849, 106.

winkeligen Schwingungen nicht zur vollen Evidenz erhoben ist, so hat sie doch bereits einen an Gewifsheit sehr nahe grenzenden Grad der Wahrscheinlichkeit erlangt.

Polarisationsapparat.

Reusch (1) hat eine abgeänderte Einrichtung des Polarisationsapparates kurz beschrieben und durch eine Figur veranschaulicht.

Elliptische Polarisation durch Zurückwerfung an durchsichtigen Körpern.

Haughton (2) hat eine experimentelle Untersuchung über die elliptische Polarisation des von durchsichtigen Körpern zurückgeworfenen Lichtes mit dem nämlichen Apparate (polarisirendes, analysirendes Prisma und Quarzcompensator) angestellt, welchen Jamin (3) zu gleichem Zwecke angewendet hatte. Er ist zwar nicht zu neuen Fundamentalwahrheiten der Reflexionstheorie, oder zur Bestimmung specifischer Constanten für die reflectirenden Körper gelangt, hat aber doch die Reflexionserscheinungen aus einem neuen Gesichtspunkt aufgefafst, so dafs die sorgfältigen experimentellen Messungen als eine schöne Bestätigung der durch Cauchy's Analyse und Jamin's experimentelle Verification allgemein begründeten Theorie elliptischer Polarisation bei der Zurückwerfung des Lichtes angesehen werden können. Die Sätze, welche Haughton als Ergebnifs seiner Untersuchung ausspricht, sind die folgenden : 1) Wenn geradelinig polarisirtes Licht von einem durchsichtigen Körper zurückgeworfen wird und der Einfallwinkel wächst von 0° bis 90°, so nimmt das Axenverhältnifs der Ellipse, in welcher sich die Aethertheilchen im reflectirten Lichte bewegen, von ∞ (bei 0°) bis zu einem Minimum (bei der Hauptincidenz) ab und wieder bis zu ∞ (bei 90°) zu. 2) Jener Minimumswerth vermindert sich mit der Annäherung des Polarisationsazimuts an einen bestimmten Werth, welchen Haughton die *Circulargrenze* (c) nennt. 3) Bei dieser Grenze ist das Licht in der That kreisförmig polarisirt, jenes Verhältnifs also = 1. 4) Bei gröfseren Azimu-

(1) Pogg. Ann. CXII, 336. — (2) Phil. Mag. [4] VIII, 507. — (3) Jahresber. f. 1850, 138.

Elliptische Polarisation durch Zurückwerfung an durchsichtigen Körpern.

ten als c wächst der Minimumwerth des Axenverhältnisses der Ellipsen. In einem fünften und sechsten Satz beschreibt der genannte Physiker die Bewegung der grofsen Axe der Ellipse bei wachsender Incidenz, sowohl für den Fall, wenn das Azimut kleiner, als für den Fall, wenn es gröfser ist, als die Circulargrenze.

Wenn tan α das Amplitudenverhältnifs der Hauptcomponenten des reflectirten Strahles bezeichnet, e′ — e den Phasenunterschied derselben, φ den Winkel, welchen die grofse Axe der Ellipse mit der Einfallebene bildet, und a und b die grofse und kleine Axe der Ellipse, so ist :

$$\tan 2\varphi = \tan 2\alpha \cos (e' - e)$$

$$\frac{a}{b} = \sqrt{-\cot(\varphi + \alpha)\cot(\varphi - \alpha)}$$

$$\frac{b}{a} = \sqrt{-\tan(\varphi + \alpha)\tan(\varphi - \alpha)}$$

Die zahlreichen Versuchsreihen, welche Haughton über die Zurückwerfung weifsen Lampenlichts und rothen Sonnenlichts an einem Münchener Glasrhomboïd angestellt, bestätigen die Theorie und begründen die obigen Sätze.

Brechung und Spiegelung in Prismen.

Reusch (1) macht darauf aufmerksam, dafs, wenn man das aus einem Prisma austretende Licht betrachte, während man als Lichtquelle eine Kerze anwende, man unter günstigen Umständen gegen 15 Bilder wahrnehmen könne. Zum Theil hänge die Entstehung dieser Bilder mit Abweichungen der Prismenwinkel von den Normalgröfsen von 60°, 90°, 45° zusammen, und sie bieten darum ein Mittel, derartige Unvollkommenheiten der Prismen zu erkennen. Auf die ausführliche geometrisch-analytische Discussion, welche Reusch von diesen Erscheinungen für gleichseitige und rechtwinkelige Prismen giebt, gehen wir hier nicht näher ein. Am Schlusse seiner Arbeit theilt der genannte Physiker noch eine Prüfungsmethode für die Richtigkeit eines rechtwinkeligen Prisma mit.

(1) Pogg. Ann. XCIII, 115.

Heusser (1) theilt mit Rücksicht auf Broch's (2) Bemerkungen über die Veränderlichkeit der Intensität von Fraunhofer's Linien mit der geographischen Lage des Beobachtungsortes und der Höhe über der Meeresfläche mit, dafs er zu St. Moritz im Ober-Engadin, 5500 Fufs über dem Meer, das Sonnenspectrum beobachtet und die Linien in gleichem Intensitätsverhältnifs gefunden habe, wie zu Berlin.

Bestimmung von Brechungscoëfficienten.

C. F. Bernard (3) hat die Brechungscoëfficienten von durchsichtigen Substanzen in Form kleiner Platten aus der Verschiebung hergeleitet, welche ein schief durch die Platte dringender Lichtstrahl parallel mit sich selbst erleidet. In einer horizontalen cylindrischen Röhre war eine Sehmarke, sowie die zu ihrer Beleuchtung dienende Linse angebracht, und die Röhre konnte an einem horinzontal aufgestellten Theilkreise in jede beliebige Incidenz (α) gegen die vertical stehende Platte gebracht werden. Mittelst eines Fernrohrs mit Fadenkreuz, welches durch eine Mikrometerschraube parallel mit sich selbst bewegt werden konnte, wurde die Verschiebung (d) des Merkzeichens beobachtet. Wenn e die Dicke der Platte bezeichnet, wie sie aus der Messung mit dem Sphärometer gefunden wird, so ist der Brechungscoëfficient :

$$n = \sin \alpha \sqrt{1 + \left(\frac{e \cos \alpha}{e \sin \alpha - d}\right)^2}.$$

Die Brechungscoëfficienten der verschiedenen Farbenstrahlen im Quarze, welche nach dieser Methode bestimmt wurden, wichen erst in der fünften oder sechsten Decimale von den Werthen ab, welche Rudberg gefunden hatte.

Sphärische Abweichung.

Breton (4) hat die Rechnungen für Aufhebung der sphärischen Abweichung in einem Linsensystem von neuen Gesichtspunkten aus begründet.

(1) Pogg. Ann. XCI, 319; Instit. 1854, 148. — (2) Jahresber. f. 1851, 152. — (3) Compt. rend. XXXIX, 27. 373; Instit. 1854, 245. 299. — (4) Compt. rend. XXXIX, 528; Instit. 1854, 331.

Aenderung der Brechbarkeit des Lichtes.

Den grofsen Reichthum des electrischen Lichtes an brechbareren Strahlen hat neuerdings E. Becquerel (1) bestätigt, indem er fand, dafs ein nach Stokes' Vorschrift mit Lösungen von Aesculin oder schwefels. Chinin bemaltes Papier, von electrischem Lichte beleuchtet, schöne blafsblaue Figuren zeigte. Eisenlohr (2) hat die nämliche Thatsache beobachtet. Das aus dem sogenannten electrischen Ei ausströmende Licht liefs im dunkeln Zimmer in einem Abstand von 10 bis 12 Fufs von dem Ei auf einem mit schwefels. Chininlösung tapetenartig angestrichenen Papier alle Details der Malerei im schönsten Weifs auf tief violettem Grunde hervortreten. Auf Eisenlohr's Hypothese, wonach die Entstehung minder brechbarer Strahlen aus brechbareren auf die Theorie der Combinationstöne, welche ja auch immer tiefer liegen, als die beiden combinirten Töne, zurückgeführt wird, gehen wir hier nicht näher ein. — E. Bequerel hat versucht, ein Spectrum, welches seiner ganzen Länge nach gespalten war, indem die untere Hälfte von gewöhnlichem weifsem Papier, die obere von mit Chininlösung getränktem Papier aufgefangen wurde, photographisch abzubilden, um zu erfahren, ob das durch Fluorescenz veränderte Licht noch gleiche photographische Kraft, wie das unveränderte besitze. Der genannte Physiker hat indessen noch keine entscheidende Resultate erhalten. — Wenn er in den seiner oben erwähnten Arbeit vorangeschickten Bemerkungen besonderen Werth darauf zu legen scheint, dafs er die Fluorescenz schon vor längerer Zeit an phosphorescirenden Körpern, z. B. am Schwefelcalcium, beobachtet habe, so ist dagegen anzuführen, dafs Stokes (3) ausführlich bewiesen hat, dafs Fluorescenz und Phosphorescenz wesentlich verschiedene Erscheinungen sind, welche so wenig mit einander gemein haben, dafs die vorzugsweise

(1) Ann. ch. phys. [3] XLII, 84. — (2) Pogg. Ann. XCIII, 623; Arch. ph. nat. XXVIII, 232; Phil. Mag. [4] IX, 114. Es wäre zu wünschen, für die Sondhaufs zugeschriebene Ansicht, dafs die Sonnenstrahlen violett seien, die Quelle zu kennen. — (3) Jahresber. f. 1853, 171.

phosphorescirenden Körper wenig oder gar nicht fluorescireren, und umgekehrt.

Theorie der Mischfarben.

G r a i l i c h (1) hat es unternommen, eine Theorie der gemischten Farben aus den Grundsätzen der Wellentheorie abzuleiten. Während alle seither gestellten Aufgaben nur die Zusammensetzung von Undulationen gleicher Länge, also von homogenen gleichfarbigen Strahlen verschiedener Amplitude und Phase forderten, wird es zur Lösung des gedachten Problems nöthig, Ausdrücke zu combiniren, welche Wellensystemen von ungleicher Wellenlänge angehören. Hierzu schreitet G r a i l i c h nach Vorausschickung einer gründlichen historischen Einleitung über den gedachten Gegenstand. Er zeigt, dafs die aus den beiden Systemen

$$y_1 = \sin\frac{2\pi}{\lambda_1}(x - n\,\lambda_1);\; y_2 = \sin\frac{2\pi}{\lambda_2}(x - m\,\lambda_2)$$

zusammengesetzte Wellencurve die Gleichung

$$Y = 2\cos\left(\frac{2\pi x}{l} + c_1\right)\sin\left(\frac{2\pi x'}{L} + c_2\right)$$

hat, wo $\frac{1}{l} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right);\; \frac{1}{L} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}\right)$.
Im Spectrum verhält sich der gröfste Werth von λ zum kleinsten etwa wie 3 : 2, so dafs l wenigstens $= 6\,\lambda_1$, L höchstens $= \frac{6}{5}\,\lambda_1$. Es wiederholen sich demnach die Perioden des ersten Factors weit weniger oft, als die des zweiten. Sind λ_1 und λ_2 relative Primzahlen, — und da es sich bei dem vorliegenden Problem nur um relative Werthe handelt, können sie immer in solche verwandelt werden — so bedeutet das Product $\lambda_1 . \lambda_2$ das Intervall zwischen zwei homologen Werthen von Y, und $t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{v}$ nennt G r a i l i c h die Dauer einer grofsen Periode.

Indem der Verfasser von dem Principe ausgeht, dafs die Intensität der Schwingung durch die bei der Schwingung in's Werk gesetzte lebendige Kraft gemessen werden müsse, findet er jene :

$$i = \int_0^{\tau} dt.\left\{\frac{dy}{dt}\right\}^2 = 2\,\pi^2\,\frac{a^2}{\tau}$$

(1) Wien. Acad. Ber. XII, 783; XIII, 201.

Theorie der Mischfarben.

für eine Schwingung:

$$y = a \sin \frac{2\pi}{\lambda} (v t - x) = a \sin \frac{2\pi}{v \tau} (v t - x).$$

Er beweist ferner, dafs bei der Zusammensetzung eines Strahles aus zwei andern von ungleicher Schwingungsdauer die Intensität des resultirenden Strahles gleich ist der Summe der Intensitäten der beiden componirenden. Dieser Satz ist darum merkwürdig, weil bei der Zusammensetzung zweier homogener Strahlen von gleicher Phase und Amplitude die Intensität des neuen Strahls das Doppelte von der Summe der Intensitäten beider Strahlen wird. Man mufs daher schliefsen, dafs die gegenseitigen Verzögerungen, welche aus der Ungleichheit der Wellen entspringen, gerade die Hälfte der aufgewendeten Kraft aufzehren, welches auch die relative Länge der beiden Wellen sei.

Zu den folgenden Betrachtungen bedurfte Grailich der Kenntnifs der Intensität der verschiedenen Theile des Spectrums, und indem er von Fraunhofer's Messungen ausgeht, entwirft er unter Anwendung dreigliedriger Interpolationsformeln die folgende Tafel.

Strahlen	Wellen-länge	Amplitude	Quadrat der Amplitude	Intensität
Aeufserstes Violett .	379,8	0,030	0,0009	0,0014
H	396,3	0,062	0,0039	0,0056
Mittleres Violett . .	400,0	0,070	0,0050	0,0071
Violett-Indigo . .	420,1	0,123	0,0152	0,0207
G	429,6	0,152	0,0234	0,0307
Mittleres Indigo . .	433,0	0,163	0,0266	0,0350
Indigo-Blau . . .	446,2	0,209	0,0438	0,0559
Mittleres Blau . .	460,0	0,263	0,0693	0,0858
F	485,6	0,381	0,1488	0,1748
Blaugrün . . .	486,4	0,486	0,2361	0,2788
Mittleres Grün . .	512,0	0,552	0,3044	0,3390
E	526,5	0,665	0,4434	0,4800
Grüngelb . . .	537,7	0,737	0,5431	0,5754
Mittleres Gelb . .	563,0	0,937	0,8779	0,8888
Maximum . . .	570,0	1,000	1,0000	1,0000
Gelb-Orange . .	588,6	0,818	0,6612	0,6518
Mittleres Orange . .	605,0	0,668	0,4464	0,4205
Orange-Roth . .	622,0	0,535	0,2863	0,2624
C	655,6	0,320	0,1081	0,0939
B	687,8	0,196	0,0386	0,0320
Aeufserstes Roth . .	688,1			

Die ganze Theorie der Farbenmischung, welche Grailich giebt, gründet sich wesentlich auf den obigen Ausdruck für die Intensität des Lichtes. Diese ist *dem Quadrat der Amplitude direct, der Schwingungsdauer oder Wellenlänge umgekehrt proportional.* Der letzte Theil dieses Intensitätsgesetzes läfst sich auch so ausdrücken, dafs man sagt, die Intensität sei der Schwingungsmenge in der Zeiteinheit direct proportional. Hiernach nähme bei gleicher Amplitude aller Strahlen die Intensität vom rothen nach dem blauen Ende des Spectrums stetig zu. Grailich erinnert an die von Dove hervorgehobene Beobachtung, dafs von gleich lebhaften rothen und blauen Färbungen auf Oelgemälden mit einbrechender Dämmerung die ersteren schon unsichtbar geworden sind, während man die letzteren noch wahrnimmt, und findet hierin eine Bestätigung des theoretischen Satzes. Im prismatischen Spectrum wird dieser Einflufs der Schwingungsdauer durch die Ungleichheit der Amplituden verdeckt.

Theorie der Mischfarben.

Der Verfasser untersucht eine grofse Menge von Combinationen aus je zwei ungleichfarbigen Wellenzügen, und wählt das Verhältnifs der Amplituden in den Componenten so, wie es sich aus obiger Tafel für das prismatische Spectrum ergiebt. Wie aus der sorgfältig ausgeführten graphischen Darstellung jener Combinationen sich die Längen und Amplituden aller in einer grofsen Periode des resultirenden Wellenzuges enthaltenen Einzelwellen entnehmen lassen, so hat Grailich diese Elemente mittelst mühevoller Näherungsauflösung einer grofsen Menge transscendenter Gleichungen auch durch Rechnung abgeleitet. Die Farbe des resultirenden Systems wird durch die Länge jener Einzelwellen bedingt, und da diese Wellenlängen innerhalb einer grofsen Periode variiren, so kann die resultirende Farbe niemals eine homogene, reine, sondern nur eine aus kurz aufeinander folgenden Eindrücken gemischte sein. Um aber durch Rechnung diesen Mischeindruck zu finden, legt Grailich aufser dem oben definirten Intensitätsbegriff noch

Theorie der Mischfarben.

einen zweiten, den des *specifischen Farbentones*, zu Grunde. Er geht von der Ansicht aus, dafs man unter der Länge aufeinander folgender ungleichgestalteter Wellen nicht den Abstand zweier Wellengipfel, sondern denjenigen zweier Knotenpunkte, als der eigentlichen Nullpunkte des Nervenreizes!, verstehen müsse, und dafs eine Farbe einen um so gröfseren spec. Reiz ausübe, je seltener die bewegten Nerventheilchen zur Ruhelage zurückkehren, je länger also die Dauer des betreffenden homogenen Strahles sei. Daher rühre gegenüber dem schattigen Blau der eigenthümlich lebhafte Eindruck des Roth, welcher, wenn die Intensität bedeutend werde, zum Unerträglichen sich steigere. Grailich glaubt daher, die Quantität, mit welcher die verschiedenen Wellen in der grofsen Periode eines combinirten Wellenzuges in den Mischton eintreten, dem Flächeninhalt der Wellencurve proportional setzen zu können. Da es nur auf relative Verhältnisse ankommt, so substituirt er für diese Flächeninhalte die Producte aus Wellenlänge und Wellenhöhe, welche nahezu in gleichem Verhältnisse stehen. Man sieht, dafs hiernach Grailich's Farbentheorie keineswegs frei von hypothetischen Elementen ist, und nur aus der Uebereinstimmung der Consequenzen mit den (namentlich von Helmholtz mit Umsicht angestellten) Beobachtungen über Mischtöne aus einzelnen Elementarbestandtheilen des Spectrums wird sich über die Stichhaltigkeit der obigen Hypothesen urtheilen lassen. Grailich nimmt in der That diese Vergleichung ausführlich vor, glaubt aber die Abweichung seiner Rechnungsresultate von der Beobachtung daraus erklären zu dürfen, dafs die Intensitätsbestimmungen Fraunhofer's für das blaue Ende des Spectrums eine verhältnifsmäfsig zu geringe Leuchtkraft ergeben hätten. Allerdings wird die Harmonie zwischen Rechnung und Beobachtung gröfstentheils hergestellt, wenn man dem blauen Ende eine gröfsere Leuchtkraft beilegt.

Um die Resultate im Einzelnen übersehen zu können, geben wir folgenden kurzen Auszug aus dem massenhaften Rechnungsmaterial. a und b bezeichnen die homogenen Farben, welche gemischt werden, λ_a und λ_b deren Wellenlängen, J_a und J_b deren Intensitäten, i_a und i_b die Intensitäten, mit welchen die nämlichen Farben in einer grofsen Periode des combinirten Wellenzuges vorkommen, i_s den Gesammtbetrag der Intensität einer grofsen Periode im resultirenden Strahle S.

Theorie der Mischfarben.

a	b	λ_a	λ_b	J_a	J_b	Grenzen der Wellenlängen in S	i_a	i_b	i_s
V	J	400	486	0,07	0,17	423 — 458	0,088	0,458	0,544
V	B	400	458	0,07	0,26	444 — 480	0,054	0,641	0,635
V	Gr	400	515	0,07	0,58	500 — 535	0,061	2,605	2,669
V	Ge	400	560	0,07	0,93	549 — 573	0,048	4,401	4,441
V	O	400	600	0,07	0,71	588 — 617	0,020	0,957	0,966
V	R	400	650	0,07	0,37	596 — 725	0,088	0,957	1,018
J	B	433	462	0,16	0,27	450 — 519	0,538	1,352	1,903
J	Gr	433	519	0,16	0,60	498 — 557	0,201	1,978	2,176
J	Ge	433	566	0,16	0,95	548 — 600	0,571	11,819	12,111
J	O	433	599	0,16	0,78	563 — 661	0,605	6,583	7,219
J	R	433	649	0,16	0,37	572 — 727	1,008	2,406	3,368
B	Gr	460	502	0,26	0,52	497 — 582	0,754	2,458	3,140
B	Ge	460	575	0,26	0,95	547 — 619	0,419	3,580	4,704
B	O	460	604	0,26	0,67	533 — 720	1,759	6,776	8,270
B	R	460	661	0,26	0,30	517 —1040	1,240	1,927	3,119
Gr	Ge	512	569	0,55	0,99	547 — 642	8,838	3,369	11,970
Gr	O	512	597	0,55	0,73	557 — 758	3,051	2,358	5,490
Gr	R	512	654	0,55	0,83	392 — 574	7,748	1,702	9,474
Ge	O	563	603	0,94	0,68	486 — 579	13,415	6,113	19,563
Ge	R	563	643	0,94	0,40	518 — 584	7,154	0,993	8,147
O	R	605	655	0,67	0,83	569 — 623	5,497	1,135	6,642

Die Folgerungen bezüglich des Farbentones und der Leuchtkraft des resultirenden Strahles kann man aus diesen Zahlen selbst ziehen. Grailich hat aber aufserdem noch die folgenden allgemeiner gültigen Sätze aus seinen Entwickelungen abgeleitet: 1) die Wellenlängen im Beginn und Ablaufe einer grofsen Periode haben einen mittleren Werth zwischen den Wellenlängen der beiden Componenten, und dieser Werth erstreckt sich auf um so mehr aufeinander folgende Vibrationen, je näher im Spectrum die

Theorie der Mischfarben. beiden Componenten liegen. 2) Die Länge der Periode nimmt stetig ab, je weiter die Componenten im Spectrum auseinanderrücken. Ist sie auch für weit getrennte Componenten manchmal beträchtlich, so zerfällt die Periode doch in rhythmische Unterabtheilungen, welche für die Empfindung als gleichbedeutend gelten können. 3) Von dem mittleren, unter Nr. 1 erwähnten Werthe nähern sich die Wellenlängen gegen die Mitte der Periode immer mehr der Wellenlänge jenes Strahls, dessen Amplitude in der Combination vorwiegt, und überschreiten den Werth derselben mit rasch zunehmenden Differenzen. 4) Die Amplituden der einzelnen, eine Periode constituirenden Vibrationen nehmen ab vom Anfang gegen die Mitte, und ihre Ungleichförmigkeit wächst in dem Maſse, als der Unterschied zwischen den Wellenlängen und Amplituden der Componenten zunimmt. 5) Die Empfindung des *Weiſs* ist zusammengesetzt aus den rasch abwechselnden Eindrücken der mittleren Töne des Spectrums von Gelblichgrün bis Orange. (Dieser Satz ist abgeleitet aus der resultirenden Curve der Componenten : V — Ge, J — Ge, B — Ge.) 6) Die fahlsten Mischtöne sind jene, in welchen die gelben und die benachbarten Elemente vorherrschen. 7) Der Mischton zweier homogener Componenten von verschiedener Wellenlänge kann niemals einem homogenen Tone des Spectrums gleich sein, sondern muſs stets minder gesättigt erscheinen. 8) Es kann also kein einer homogenen Farbe identischer Ton durch Mischung erzeugt werden. 9) Das Auge ist noch für Vibrationen empfindlich, deren Längen weit auſserhalb der gewöhnlich angenommenen Grenze von 380 und 680 Milliontel Millimeter liegen. (Hiernach ist das prismatische Spectrum nicht wegen der Unempfindlichkeit des Auges für kürzere oder längere Vibrationen, sondern wegen der geringen Amplitude dieser letztern begrenzt.) 10) Die chromatische Intensität (Lebhaftigkeit, Reiz) der Strahlen nimmt in dem Maſse zu, als die Wellenlängen wachsen, also vom Violetten gegen das rothe Ende hin. 11) Die

Leuchtkraft im Spectrum ist am blauen Ende viel stärker, als Fraunhofer's Messungen dieselbe ergeben haben.

Ångström (1) hat eine prismatische Analyse des durch Lösungen von grünem Farbstoff phanerogamischer und kryptogamischer Gewächse, sowie der Wasserinfusorien gegangenen Lichtes bekannt gemacht, welche zwar bezüglich der Hauptfrage, ob daraus ein *experimentum crucis* für den vegetabilischen oder animalischen Ursprung des grünen Farbstoffs zu entnehmen sei, ein negatives Resultat lieferte, aber dennoch nicht ohne Interesse ist. Von Phanerogamen untersuchte Ångström den grünen Auszug aus Trifolium pratense, aus Potamogeton perfoliatum und aus Taxus baccata. Das nähere Verhalten des Spectrums bei Anwendung immer dickerer Schichten wird nur mittelst der der Abhandlung beigegebenen Figuren verständlich. Die dicksten Schichten liefsen übereinstimmend bei allen obigen Lösungen nur drei helle Streifen, einen im Roth, einen zweiten im Gelb und einen dritten im Grün durch. Von Kryptogamen prüfte der genannte Physiker den Auszug von Conferva glomerata, einer Species von Zygnema und einer Species von Vaucheria. Die Spectren stimmten unter sich überein, wichen aber ab von denjenigen der Phanerogamen. Es blieben bei Anwendung dicker Schichten nur zwei Streifen, einer im Rothen und ein zweiter im Grünen, übrig und ganz ebenso verhielt sich das prismatische Bild des grünen Farbstoffs eines Infusionsthieres, der Euglena viridis.

Ueber die grüne Farbe der Pflanzen.

Auch Salm-Horstmar (2) theilt Beobachtungen mit, wonach die grüne Farbe der Infusorien sich optisch ganz wie Chlorophyll-Lösung verhält.

Harting (3) hat eine Methode vorgeschlagen, welche eine genaue Messung solcher Objecte gestattet, die ein

Ueber Mikroscope.

(1) Pogg. Ann. XCIII, 475, aus Ofversigt of Kongl. Vetensk. Akad. Förhandl. 1853, 246; Instit. 1855, 8. — (2) Pogg. Ann. XCIII, 159. — (3) Sill. Am. J. [2] XVII, 146.

Ueber Mikroscope.

Mikroscop an der Grenze seiner optischen Kraft eben noch getrennt erkennen läfst. Zu diesem Ende soll man Gegenstände von nicht allzugeringen, und darum noch mit Genauigkeit mefsbaren Dimensionen durch Linsen, welche aus feinen Flüssigkeitströpfchen gebildet sind, verkleinern, und diese verkleinerten Bilder in den Focus des Mikroscops bringen. Nachdem man wahrgenommen hat, welche Theile des Objects bei einer gegebenen Vergröfserung noch getrennt gesehen werden, kann man ihre Dimensionen am Objecte selbst messen. Aufserdem mufs freilich noch die Verkleinerung durch die Flüssigkeitslinse bekannt sein. Um diese zu finden, bringt man, ohne diese Linse aus ihrer Lage zu rücken, ein Object von grofsen und genau bekannten Dimensionen, etwa eine Theilung aus schwarzen Linien auf weifsem Grunde, an die Stelle des Objects und mifst die Gröfse des entsprechenden, durch die Flüssigkeitslinse gegebenen Bildchens. Obgleich Harting von dieser Methode, bei Anwendung einiger Sorgfalt und zweckmäfsig gewählter Beleuchtung, genaue Resultate verspricht, so ist doch die directe Methode, etwa mittelst der Nobert'schen Systeme, wohl geringerer Unsicherheit unterworfen.

Gillett (1) giebt ein Verfahren an, den Winkel der Apertur von Mikroscopobjectiven zu messen, und J. W. Griffith (2) hebt den Nutzen hervor, welchen grofse Aperturen, namentlich bei der für das Erkennen sehr feiner Objecte so äufserst förderlichen schiefen Beleuchtung, haben.

Künstliche Doppelbrechung in isotropen Körpern.

Wertheim (3) hat die Untersuchung über die in isotropen Mitteln durch Druck- und Zugkräfte hervorgerufene Doppelbrechung, deren schon in zwei früheren Berichten (4) gedacht wurde, nun ausführlich publicirt. Er geht davon

(1) Phil. Mag. [4] VII, 368; London R. Soc. Proceedings VII, 16. — (2) Phil. Mag. [4] VIII, 70. — (3) Ann. ch. phys. [3] XL, 156; Phil. Mag. [4] VIII, 241. 342; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XVIII, 124; Arch. ph. nat. XXVI, 157. — (4) Jahresber. f. 1851, 170 u. f. 1852, 160.

aus, dafs man in der Theorie der Elasticität die Hypothese adoptire, dafs gleiche lineare Verlängerungen oder Verkürzungen in einem elastischen Körper durch gleiche Zug- und Druckkräfte hervorgerufen werden. Indem Wertheim die auf diesen Satz bezüglichen, am Schmiede- und Gufseisen angestellten Versuchsreihen von Hodgkinson, deren er einige ausführlich mittheilt, discutirt, gelangt er zu dem Schlusse, dafs dieselben nicht geeignet seien, über die Stichhaltigkeit obiger Hypothese zu entscheiden. Weit feiner und zudem anwendbar auf Stücke von ganz kleinen Dimensionen sei die Prüfung mittelst des Einflusses, welchen Zug- und Druckkräfte auf die optische Natur durchsichtiger Körper äufsern. Wertheim stellte die betreffenden Körper zwischen den beiden Electromagneten eines Ruhmkorff'schen Apparates auf und liefs die Druck- und Zugkräfte in solcher Weise einwirken, dafs durchaus nur Zusammendrückung und Ausdehnung ohne irgend eine Formveränderung durch Biegung eintreten konnte. Zwei Nikols, deren Hauptschnitte Winkel von 45° mit der Richtung der mechanischen Kräfte bildeten, waren an den beiden Enden der Electromagnete in deren Axendurchbohrung angebracht und gestatteten, je nachdem die Hauptschnitte gekreuzt oder parallel waren, die ganze Folge der Farben dünner Platten im reflectirten oder durchgelassenen Lichte zu beobachten, welche mit steigender mechanischer Kraft sich nacheinander in stetiger Folge entwickelten. Bei Anwendung der Zugkräfte waren die durchsichtigen Körper an ihren ebenen Endflächen mit rothem Mastix gegen die Endflächen zweier Messingkegel gekittet. Der eine Kegel diente zur Aufhängung, am anderen waren die Zugkräfte angebracht, welche unter diesen Umständen die Grenze von 50 Kilogrammen auf den Quadratcentimeter nicht überschreiten durfte, wenn der Kitt nicht reifsen sollte. Da bei geringen Gangunterschieden der beiden Strahlen, welche das künstlich doppelbrechende Mittel durchliefen, die blassen und wenig verschiedenen Farbentöne eine genaue Bestimmung

Künstliche Doppelbrechung in isotropen Körpern.

Künstliche Doppelbrechung in isotropen Körpern.

nicht zuliefsen, fand es Wertheim angemessen, hinter der zu prüfenden Substanz noch einen zweiten durchsichtigen Körper aufzustellen, welcher eine stärkere Belastung vertrug. Die entstehende Farbe war dann schon zweiter oder dritter Ordnung und die Unterschiede, welche durch die zu prüfende Substanz hervorgebracht wurden, sprachen sich deutlich genug aus.

Wertheim unterscheidet 45 verschiedene Farbentöne, allein in den vier ersten Ordnungen, sowohl im ordentlichen (durchgelassenen), als im aufserordentlichen (reflectirten) Bilde, wie sie mittelst eines Kronglases von Clichy (Borsilicat von Zink) durch Belastungen von 0 bis 535 Kilogramm hervorgerufen wurden, und er giebt in einer Tabelle die Gröfse der Wegunterschiede in Milliontel Millimetern (0^{mm} bis $0^{mm},002007$) an, welche zwei weifse Lichtstrahlen in der Luft haben müssen, um die betreffenden Farbentöne durch ihre Interferenz hervorzubringen.

Sind Höhe (Richtung der mechanischen Wirkung), Länge (Richtung der optischen Wirkung) und Breite einer durchsichtigen Substanz vor der Belastung mit H, L und B bezeichnet, so sind sie nach Wertheim's Untersuchungen (1) während der Belastung

$$H(1+\delta)\,,\ L\left(1-\frac{\delta}{3}\right)\,,\ B\left(1-\frac{\delta}{3}\right)$$

wo δ negativ oder positiv zu nehmen ist, je nachdem eine Druck- oder Zugkraft wirkt. Auf die Dimension $L\left(1-\frac{\delta}{3}\right)$ ist die optische Wirkung zu beziehen.

Die Untersuchung hat ergeben: 1) dafs die Belastungen, welche einen bestimmten Grad der Doppelbrechung hervorbringen, unabhängig von der Höhe der angewendeten Stücke sind; 2) dafs diese Belastungen auch unabhängig von der Länge sind; 3) dafs sie für eine nämliche Substanz proportional der Breite wachsen müssen; 4) dafs die Doppelbrechung, d. h. die Gröfse des Gangunterschiedes bei-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 127.

der Strahlen, proportional der mechanischen Verkürzung oder Verlängerung ist, während die letztere aber keineswegs strenge proportional den angewendeten Kräften ist. Nimmt man die Belastungen als Abscissen, die Verkürzungen oder Verlängerungen als Ordinaten, so geben die Druckkräfte eine gegen die Abscissenaxe concave, die Zugkräfte eine gegen diese Axe convexe Curve, welche aber bei wachsender mechanischer Kraft beide bald mit der nämlichen geraden Linie zusammengehen, welche dem allgemein angenommenen Elasticitätscoëfficienten entspricht. Künstliche Doppelbrechung in isotropen Körpern.

Neben den Begriff des mechanischen Elasticitätscoëfficienten (E), welcher der Quotient ist aus der auf die Einheit der Querschnittsfläche wirkenden Kraft und der durch dieselbe bewirkten Verlängerung, stellt Wertheim noch denjenigen des optischen Elasticitätscoëfficienten (C) auf, als Quotient der auf die Einheit des Querschnitts wirkenden Belastung und dem Gangunterschied der beiden Strahlen, in Millimetern ausgedrückt. Er findet endlich noch 5) dafs der Wegunterschied beider Strahlen unabhängig von der Wellenlänge, also die Dispersion der doppelten Brechung unmerklich ist. Es ist nämlich

$$\frac{d}{d'} = \frac{P}{P'} = \frac{\lambda}{\lambda'},$$

wenn λ und λ' die Wellenlängen zweier homogener Strahlen, P und P' die Belastungen bezeichnen, welche Auslöschungen der nämlichen Ordnung im einen oder anderen Bilde erzeugen. Ist V die Geschwindigkeit des Lichtes in der Luft, V' und V'' die des ordentlichen und aufserordentlichen Strahls in der untersuchten Substanz, so ist der Gangunterschied (bezogen auf Luft), welchen die beiden Strahlen in jener Substanz annehmen:

$$d = L\left(1 - \frac{\delta}{8}\right)\delta.\left(\frac{V}{V'} - \frac{V}{V''}\right) \quad (1)$$

Es läfst sich aber δ aus dem Elasticitätscoëfficienten E und der Belastung P mittelst der Gleichung $\delta = \frac{P}{E.L.B}$

Künstliche Doppelbrechung in isotropen Körpern.

finden, $\frac{V}{V'}$ und $\frac{V}{V''}$ sind die Brechungscoëfficienten n' und n'' des ordentlichen und aufserordentlichen Strahles; für d = ± 1 und B = 1 ist P = C, so dafs die Gleichung (1) in die folgende übergeht

$$n'' = n' \mp \frac{E}{C} \qquad (2)$$

Die Differenz n'' — n' ist das wahre Mafs der doppelten Brechung, und um n'' zu berechnen, mufs man n', E und C kennen. Wertheim bestimmte die Brechungscoëfficienten n', soweit er sie nicht aus den Beobachtungen Anderer als bekannt voraussetzen durfte, mittelst Messungen an Prismen, und die folgende Tafel enthält die Resultate, welche sich aus der Verbindung der Beobachtungen mit der Theorie ergeben haben:

Substanzen.	Dichte.	Elasticitäts-coëfficienten.		$\frac{E}{C}$	Brechungscoëfficient n'	Brechungscoëfficient n'' Doppelbrechung	
		E	C			negativ	positiv
Kronglas (Maës und Clemandot)	2,657	5888	26978	0,2182	1,532 Wertheim	1,750	1,314
Kronglas (Feil)	2,629	6397	29923	0,2138	1,541 Dutirou	1,755	1,327
Flintglas (Guinand)	3,589	4976	25917	0,1920	1,617 Wertheim	1,809	1,425
Spiegelglas	2,457	6180	32396	0,1908	1,543 Wollast.	1,734	1,352
Gewöhnl. Kronglas	2,447	6220	34714	0,1792	1,517 Dutirou	1,696	1,338
Flintglas (Maës und Clemandot)	3,538	5323	32593	0,1633	1,614 Wertheim	1,777	1,451
Flufsspath	3,183	8647	55605	0,1555	1,436 Brewster	1,591	1,281
Steinsalz	2,136	3876	38483	0,1007	1,557 Brewster	1,658	1,456
Borsilicat von Blei	4,050	5208	52031	0,1001	1,676 Wertheim	1,776	1,576
Schweres Flintglas (Feil)	4,056	5017	50932	0,0985	1,624 Dutirou	1,722	1,526
Schweres Flintglas (Faraday)	4,358	5017	57332	0,0875	1,651 Wertheim	1,768	1,594
Unwirksamer Alaun	1,632	975	15197	0,0641	1,455 Wertheim	1,519	1,391

Wertheim weist die Uebereinstimmung seiner Messung, der durch mechanische Kräfte hervorgerufenen Doppelbrechung, mit den Resultaten nach, welche Neumann aus den im gebogenen Glase auftretenden Farbenerscheinungen ableitete. Er hat ferner untersucht, welche Resultate sich aus gleichzeitiger Anwendung mechanischer und

magnetischer Kräfte ergeben, und gefunden, dafs die Circularpolarisation, welche der Magnetismus erzeugt, sehr bald durch die auf mechanischem Wege gewonnene Doppelbrechung gänzlich verdrängt oder verdeckt wird. Die Glassorte, welche die stärkste Rotationskraft unter Einwirkung des Magnetismus erlangte, nahm durch Druck- und Zugkräfte die schwächste Doppelbrechung an. Wertheim stellt dieses Factum in Parallele mit dem Umstand, dafs Kalkspath starke Doppelbrechung (0,175), aber keine Circularpolarisation, der Quarz nur schwache Doppelbrechung (0,009), dafür aber eine sehr stark hervortretende Circularpolarisation besitzt.

Künstliche Doppelbrechung in isotropen Körpern.

Irgend eine bestimmte Beziehung zwischen der doppelbrechenden Kraft, welche isotrope Substanzen durch Einwirkung mechanischer Substanzen erlangen, und andern physikalischen Eigenschaften, dem gewöhnlichen Brechungsvermögen, der Dichte etc., vermochte Wertheim nicht aufzufinden, dagegen macht er am Schlusse seiner Arbeit noch auf mehrere Anwendungen aufmerksam, welche von den darin niedergelegten Untersuchungen gemacht werden könnten.

Zunächst zeigt er, dafs eine isotrope durchsichtige Substanz als chromatischer Dynamometer, namentlich für geringere Druckkräfte dienen könne. Ersetzt man in der Gleichung (1) S.149 δ durch $\frac{P}{E \cdot L \cdot B}$, so giebt dieselbe, wenn man sie in Beziehung auf P auflöst :

$$P = \frac{d \cdot E \cdot B}{n'' - n'}$$

Hieraus konnte man, wenn die übrigen Gröfsen aus der Beobachtung gegeben sind, jedesmal P berechnen; allein es bedarf dessen nicht einmal, wenn man für das anzuwendende isotrope Mittel eine Farbenscale anfertigt, in welcher neben jeder Farbe die Belastung angegeben ist, welche dieselbe hervorbringt. Da in den höheren Farbenordnungen die Unterschiede der Färbungen kein empfind-

Künstliche Doppelbrechung in isotropen Körpern.

liches Prüfungsmittel mehr abgeben, während die Festigkeit der Gläser noch weit über diese Grenze hinausreicht, schlägt Wertheim vor, die Farbe durch eine der Axe parallel geschnittene Quarzplatte wieder auf Null zu bringen, oder selbst durch eine doppelt so dicke Platte zu übercompensiren, so dafs der ganze Spielraum der Messung sich auf das Dreifache erweitert. Der genannte Forscher theilt die Resultate mehrerer Messungen mit, welche er vermittelst des chromatischen Dynamometers über den Druck in Schraubstöcken und Pressen, sowie zur Controlirung der Theorie der Schraube und der hydraulischen Presse angestellt hat.

Eine zweite Anwendung betrifft die Bestimmung des mechanischen Elasticitätscoëfficienten mittelst der Formel :

$$E = \frac{P\,(n'' - n')}{d\,B}$$

Da man jedoch den Werth von n'' nur annähernd erhalten kann (vgl. hierüber die Abhandlung, S. 216), so wird man zu dieser Bestimmungsmethode nur im Nothfall greifen. Auch die dritte Anwendung, welche sich auf die Bestimmung der Wellenlänge einer gegebenen homogenen Lichtgattung bezieht, wird nicht leicht practischen Werth gewinnen.

Optische und magnetische Natur des Boracits.

Volger (1) ist zu der Ansicht gelangt, dafs die Polarisationserscheinungen des im regulären Systeme krystallisirenden Boracits in die Classe von Phänomenen gehören, welche Biot *polarisation lamellaire* genannt hat, da nicht die moleculare Structur des Krystalls, sondern die aus vielen dünnen Blättchen gebildeten Schichtungen und die davon abhängigen vielfachen Reflexionen und Brechungen die eigentliche Ursache der Polarisation sind. Bei dem Boracit kommt nach Volger die Schichtung durch eine von Aufsen nach dem Innern des Krystalls vordringende Umwandlung in ein faseriges Aggregat eines neuen Minerals

(1) Pogg. Ann. XCII, 77 und XCIII, 450.

zu Stande, welchem Volger den Namen *Parasit* beilegt. — In einer spätern Abhandlung (1) kommt der genannte Forscher auf die Frage zurück, ob nicht etwa auch der noch völlig unveränderte Boracit doppelbrechend sei, was Brewster gefunden zu haben angiebt, welcher dem Krystall optisch positive Natur beilegt. Die Beobachtung Hankel's, dafs der Boracit eine electrische Hauptaxe besitzt, woraus Volger auf das Vorhandensein einer rhomboëdrischen Hauptaxe schliefst, giebt ihm Veranlassung, diesen Schlufs durch das Verhalten des Boracits zwischen zwei Polen eines Electromagneten zu prüfen. Die gemeinschaftlich mit Mousson angestellten Versuche ergaben, dafs dem Boracit auch eine magnetische Hauptaxe zukommt, welche mit der electrischen Hauptaxe der Richtung nach zusammenfällt.

Phasengleichung für einaxige Krystalle.

A. Weifs (2) hat eine neue Ableitung des Phasenunterschiedes des ordentlichen und aufserordentlichen Strahles in einaxigen Krystallen gegeben. Wenn T die Plattendicke, v, v' und v'' die Geschwindigkeiten des Lichtes in der Luft und von o und e im Krystall, i den Einfallwinkel, α den Winkel der optischen Axe mit der Z-Axe, ω die Neigung der Ebenen der beiden letztgenannten Winkel bezeichnen, findet Weifs, wenn

$$m^2 = v'^2 \cos^2 \alpha + v''^2 \sin^2 \alpha$$

$$z'^2 = m^2 - \frac{m^2 v''^2}{v} \sin^2 i + \frac{v''^2}{v^2} (v''^2 - v'^2) \sin^2 \alpha \sin^2 i \cos^2 \omega \text{ und}$$

$$z_0'^2 = v'^2 - \frac{v'^4}{v^2} \sin^2 i$$

ist, für den Phasenunterschied folgenden Ausdruck:

$$\vartheta = \frac{T}{z'} \left(1 - \frac{v'^2 v''^2}{v^2 m^2} \sin^2 i \cos^2 \omega - \frac{v''^2}{v^2} \sin^2 i \sin^2 \omega\right)$$

$$+ T \frac{(v''^2 - v'^2)}{v\, m^2} \sin \alpha \cos \alpha \sin i \cos \omega - \frac{T}{z_0'} \left(1 - \frac{v'^2}{v^2} \sin^2 i\right)$$

Bewegung des Lichts in optisch einaxigen Zwillingskrystallen.

Grailich (3) hat die im vorjährigen Berichte (4) erwähnte Arbeit über Bewegung des Lichtes in optisch ein-

(1) Pogg. Ann. XCIII, 507. — (2) Pogg. Ann. XCII, 626. — (3) Wien. Acad. Ber. XII, 230. — (4) Jahresber. f. 1853, 183.

Bewegung des Lichtes in optisch einaxigen Zwillingskrystallen.

axigen Zwillingskrystallen weiter ausgedehnt. Damals ermittelte er den Gang eines einzelnen Strahles, nunmehr hat er Formeln entwickelt für die Modificationen, welche ein Strahlenbüschel erfährt, welches aus einem Krystallindividuum in's andere übertritt.

Die Methode, von welcher Grailich ausgeht, ist die, dafs er den Fortschritt einer ebenen Welle längs der Trennungsfläche der zwei Individuen betrachtet. Jeder Kegelkante eines Strahlenbüschels gehört eine ebene Welle an, deren Trace mit der Trennungsfläche auf derselben um so rascher vorangeht, je mehr der Strahl gegen das Einfallsloth geneigt und je gröfser die Lichtgeschwindigkeit ist. Die Tracen sämmtlicher Kegelkanten umschliefsen nach Verlauf einer bestimmten Zeit eine Curve, welche Grailich die Isochrone des einfallenden Kegels nennt. Legt man durch diese Curve eine Berührungsfläche an das Wellenellipsoïd des zweiten Individuums, und verbindet die Berührungspunkte sämmtlich mit dem Ursprung der Coordinaten, so erhält man den gebrochenen Strahlenkegel. — Als ersten Satz beweist der Verfasser, dafs der Kegel der totalen Reflexion gefunden wird, wenn man den Kegel bestimmt, dessen Isochrone die Durchschnittscurve der unteren Wellenfläche mit der Trennungsfläche ist, die Natur der beiden Mittel sei, welche sie wolle. Bei den Zwillingen giebt es nun zwar keine totale Reflexion, wohl aber einen Kegel der einfachen Reflexion und Brechung, also Incidenzen, unter welchen ein Zwillingskrystall, welcher regelmäfsig jeden einfallenden Strahl vierfach bricht, nur *drei* Strahlen durch Brechung liefert.

I. Für den Fall, dafs das auf die Trennungsfläche fallende Licht rechtwinkelig zum Hauptschnitte schwingt, ergeben sich folgende Sätze : a) ist der einfallende Kegel schief und vom zweiten Grade, so ist der gebrochene Kegel ebenfalls schief und im Allgemeinen vom vierten Grade. b) Die Neigung der Axe des gebrochenen Kegels hängt sowohl von der Neigung der Axe des einfallenden Kegels,

als auch von der Oeffnung des letztern im Hauptschnitte ab, und variirt daher, sobald eines dieser Elemente sich ändert.

Bewegung des Lichtes in optisch einaxigen Zwillingskrystallen.

II. Wenn das einfallende Licht im Hauptschnitte schwingt, kann das Licht des gebrochenen Kegels entweder auch im Hauptschnitte, oder senkrecht dagegen schwingen. 1) Im *ersten* Falle gelten folgende Sätze : a) die Gleichung des gebrochenen aufserordentlichen Strahlenkegels ist stets von demselben Grade, wie die des einfallenden. b) Wenn der einfallende Strahlenkegel von constanter Geschwindigkeit ist, geht er in einen Kegel variabler Geschwindigkeit über. c) Wenn der einfallende Strahlenkegel gerade ist, geht er in einen schiefen Winkel über, dessen Neigung mit der Oeffnung des einfallenden im Hauptschnitte variirt, und zwar innerhalb des Winkels der gröfsten Brechung eines einfallenden Strahles. 2) Im *zweiten* Falle, wenn die Schwingungen des gebrochenen Kegels senkrecht zum Hauptschnitte erfolgen, gelten die Sätze a) und b) von Nr. I, und aufserdem noch c) der gebrochene Kegel kann vom zweiten Grade werden, selbst wenn der einfallende vom vierten Grade ist. — Auf die analytische Herleitung dieser Sätze können wir begreiflicherweise nicht eingehen und verweisen daher auf die elegante Arbeit des Verfassers.

Axe im Quarz.

Soleil (1) hat Verfahrungsweisen angegeben, an formlosen Quarzstücken die Axenrichtung aufzufinden, Methoden, welche vorzugsweise für den practischen Optiker von Interesse sind.

Optisches Verhalten des schwefels. Nickeloxyduls.

Reusch (2) hat die beiden characteristischen Brechungscoëfficienten des schwefels. Nickeloxyduls $n_0 = 1{,}513$ und $n_e = 1{,}485$ gefunden. Er verglich bei dieser Gelegenheit auch die Diathermasie dieses Körpers mit derjenigen des Alauns und Steinsalzes. Die entsprechenden Ablenkungen im Multiplicator waren

(1) Compt. rend. XXXVIII, 507. — (2) Pogg. Ann. XCI, 317; Instit. 1854, 147.

Freie Strahlung	Steinsalz	Alaun	Nickelsalz
69°	66°	18°	8°

Herapath's Salz.

W. B. Herapath (1) hat neue Vorschriften zur Darstellung gröfserer Platten des von ihm entdeckten Jodchininsalzes (2) (künstlicher Turmaline) gegeben. Insbesondere empfiehlt er die Anwendung einer Lösung aus 100 Gran sauren schwefels. Chinins in 4 Unzen Essigsäure (spec. Gew. 1,042), 1 Unze rectificirten Alkohols (spec. Gew. 0,837) und 1 Drachme weingeistiger Jodlösung. So wünschenswerth es im Interesse der experimentellen Optik erscheint, dafs die beharrlichen Bemühungen Herapath's mit Erfolg gekrönt werden, so fehlt uns doch hier der Raum, um das Detail seiner Vorschriften und Vorsichtsmafsregeln wieder zu geben.

Optische Eigenschaften doppelbrechender Krystalle.

Sénarmont (3) hat folgende Beobachtungen an doppelbrechenden Krystallen des monoklinometrischen Systems gemacht :

Oxalsäure. Die Mittellinie ist der Orthodiagonale parallel und die Axe gröfster Elasticität, die Ebene der optischen Axen ist nahe senkrecht zur Endfläche der Hauptaxe; ihr scheinbarer Winkel, durch eine zur Mittellinie senkrechte Fläche beobachtet, nahe 110° bis 112°. Der Krystall ist stark doppelbrechend, die Axenebenen der verschiedenen Farben sind sehr merklich getrennt.

Unterschwefligs. Natron. Die Mittellinie läuft mit der Orthodiagonalen parallel und ist die Axe gröfster Elasticität. Die Ebene der optischen Axen bildet mit Normalen zur klinodiagonalen Endfläche und zu einer orthodiagonalen Prismenfläche resp. Winkel von 49° und 125°5′ für rothes Licht, von 47° und 123°5′ für violettes Licht. Der scheinbare Winkel der optischen Axen, durch eine zur Mittellinie senkrechte Fläche beobachtet, ist ungefähr 100°.

Kohlens. Natron. Die zur Orthodiagonalen parallele Mittellinie ist Axe gröfster Elasticität. Der scheinbare Win-

(1) Phil. Mag. [4] VII, 352; Dingl. pol. J. CXXXIV, 370. — (2) Jahresber. für 1852, 147; für 1853, 197. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLI, 336.

kel der optischen Axen, durch eine zur Mittellinie senkrechte Fläche gesehen, ist 69° bis 70°. Die Ebene dieser Axen macht einen Winkel von ungefähr 48°52′ mit der Normale zur klinodiagonalen Endfläche. Doch variirt auch dieser Winkel etwas für die verschiedenen Farben.

Borax. Die Mittellinie, zur Orthodiagonalen parallel, ist Axe gröfster Elasticität; die Doppelbrechung ist stark. Die Ebene der optischen Axen bildet mit den Normalen zu den orthodiagonalen Prismenflächen Winkel von 106°35, und 33° für rothes Licht und von 108°35′ und 35° für violettes Licht. Der scheinbare Winkel der optischen Axen, durch zur Mittellinie senkrechte Flächen gesehen, ist 29° bis 30°.

Billet (1) lehrt durch Construction und Rechnung die Richtungen finden, nach welchen eine in beliebiger Neigung gegen die optische Axe geschnittene Platte eines optisch einaxigen Krystalls von einem Lichtstrahl durchdrungen werden kann, ohne dafs dieser doppelt gebrochen wird. Mit Bezug auf diese Entwicklungen hat Bravais (2) die Resultate eigener älterer Untersuchungen über den nämlichen Gegenstand mitgetheilt, woraus hervorgeht, dafs nur immer eine der beiden Lösungen, welche Billet für das gestellte Problem bei schief gegen die Axe geschnittenen Platten fand, reelle Bedeutung hat. Nur künstlich, durch Bedecken der Krystallfläche mit einer flüssigen Schichte, kann man die Aufhebung der Doppelbrechung noch in einer zweiten Richtung beobachten. Brechung in optisch einaxigen Krystallen.

Beer (3) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs an Platten solcher optisch zweiaxiger Krystalle, in welchen eine beträchtliche Dispersion der Polarisationsebenen vorkommt, die verschiedene Orientirung der Hauptschnitte im Polarisationsapparate beobachtet werden kann. In einer Platte von Seignettesalz z. B., deren parallele Flächen gleiche Optische Axen und Hauptschnitte optisch zweiaxiger Krystalle.

(1) Compt. rend. XXXIX, 733; Instit. 1854, 358. — (2) Instit. 1854, 418. — (3) Pogg. Ann. XCI, 279.

Optische Axen und Hauptschnitte optisch zweiaxiger Krystalle.

Winkel mit den drei Krystallaxen macht, bildet der Hauptschnitt für rothes Licht mit demjenigen für violettes Licht einen Winkel von 4°38′,5. Wenn man daher eine solche Platte so zwischen gekreuzte Nikols bringt, dafs ein Hauptschnitt parallel der Oscillationsebene des einfallenden Lichtes gerichtet ist, so beobachtet man bei kleinen Drehungen des analysirenden Nikols Farbenwechsel, indem aus Weifs zuerst eine blaue Färbung sich entwickelt, welche durch dunkeln Purpur in Orange übergeht und dann sich in Weifs wieder verliert, vorausgesetzt, dafs bei der Drehung der Analysator zuerst senkrecht zur Oscillationsebene der minder brechbaren Strahlen, zuletzt rechtwinkelig zu der der brechbareren Strahlen gerichtet ist. — Ferner giebt Beer Anleitung, wie auf analytischem Wege aus der Lage der Hauptschnitte auf diejenige der Axen geschlossen werden könne, ein Verfahren, welches übrigens bei weitem die Genauigkeit nicht bieten kann, wie die directe Bestimmung, daher man nur im Nothfalle, z. B. wenn die zur directen Auffindung nöthige Bearbeitung eines Krystalles nicht gelingt, zu jenem Mittel greifen wird. Bezüglich der analytischen Anhaltspunkte verweisen wir auf die Abhandlung.

Dispersion der Elasticitätsaxen in monoklinometrischen Krystallen.

Bei den monoklinometrischen Krystallen kommen zwei verschiedene Fälle der Dispersion der verschiedenfarbigen optischen Axen vor. In einem Falle, welchen der Gyps repräsentirt, fällt für alle Farben die Ebene der optischen Axen mit dem klinodiagonalen Hauptschnitte (der Symmetrieebene), die mittlere Elasticitätsaxe mit der Orthodiagonalen zusammen, die gröfste und kleinste Elasticitätsaxe dagegen haben für die verschiedenen Farben ungleiche Lage. Im zweiten Falle gehen die Ebenen der optischen Axen für die verschiedenen Farben selbst auseinander; sie stehen alle auf der Symmetrieebene senkrecht, so dafs die Axe der gröfsten oder der kleinsten Elasticität für alle Farben in die Richtung der Orthodiagonalen fällt, während die Axen der mittleren und der kleinsten oder gröfsten Elasti-

cität für die verschiedenen Farben ungleiche Lage haben. Der Borax und Adular sind Repräsentanten dieser Klasse von Körpern. Messende Bestimmungen über die Dispersion der Elasticitätsaxen waren bis jetzt nicht vorhanden und sind zuerst von Heusser (1) am Diopsid und der schwefels. Ammoniak-Magnesia, welche der ersten Klasse angehören, und an Feldspathen und Adularen, welche der zweiten Klasse angehören, unternommen worden. Die Methode der Messung, der hierzu und zur Darstellung der homogenen Farbenstrahlen erforderliche Apparat waren dieselben, welche Heusser in seiner vorjährigen verwandten Untersuchung (2) angewendet hatte. Indem wir von den interessanten krystallographischen Betrachtungen hier absehen und bezüglich der Rechnungen auf die Abhandlung selbst verweisen, beschränken wir uns auf die Mittheilung der optischen Resultate. Mit r, g, gr, b bezeichnen wir im Folgenden rothes, gelbes, grünes und blaues Licht.

Dispersion der Elasticitätsaxen in monoklinometrischen Krystallen.

1. Diopsid.

	r	g	gr	b
Winkel der scheinbaren optischen Axen	112° 27′	112° 22′	112° 10′	111° 41′
Brechungscoëfficient für die mittlere Geschwindigkeit	1,67810	1,68135	1,68567	1,69372
Winkel der wahren optischen Axen	59° 7′ 51″	58° 57′ 9″	58° 41′ 32″	58° 9′ 56″
Neigung der Mittellinie gegen die Klinodiagonale . .	50° 44′ 54″	50° 45′ 59″	50° 51′ 39″	50° 58′ 42″

Es ergiebt sich hieraus, dafs die Mittellinien für die extremen Farben nur um 14′ auseinandergehen, ferner, dafs nicht die beiden rothen Axen von den beiden blauen in einerlei Sinn abweichen, vielmehr die ersteren von den letzteren eingeschlossen werden. Auf der einen Seite gehen rothe und blaue Axe um 43′, auf der anderen nur um 16′ auseinander, der Unterschied der Brechungscoëfficienten aber macht, dafs die scheinbaren Axen dennoch so aus der Platte heraustreten, dafs auf der einen Seite roth, auf der anderen Seite blau der Normale am Nächsten liegt, daher

(1) Pogg. Ann. XCI, 497. — (2) Jahresber. f. 1853, 191.

Dispersion der Elasticitätsaxen in monoklinometrischen Krystallen.

auch in den beiden Ringsystemen auf der einen Seite blau, auf der anderen roth inwendig erscheint.

Heusser bemerkt noch, dafs man einen Zweifel hegen könne, ob die von Fresnel aufgestellten Gesetze der Fortpflanzung des Lichtes in optisch-zweiaxigen Mitteln ebenso wie für die Krystalle des rhombischen, auch für die des monoklinometrischen Systems Geltung hätten. Wenn dies nicht der Fall sei, müfste sich bei einer senkrecht zur Mittellinie geschnittenen Platte schon im homogenen Lichte Formverschiedenheit in den beiden Hälften des Ringsystems zu erkennen geben, aber weder Neumann's noch seine eigenen Messungen hätten eine solche Verschiedenheit angezeigt.

2. Schwefelsaure Ammoniak-Magnesia.

	r	g	gr	b
Winkel der scheinbaren optischen Axen	77° 26′	77° 28′	76° 59′	75° 50′
Brechungscoëfficienten für die mittlere Geschwindigkeit	1,46772	1,47369	1,47866	1,48461
Winkel der wahren optischen Axen	50° 26′ 44″	50° 14′ 21″	49° 47′ 5″	48° 58′ 45″
Neigung der Mittellinien gegen die Normale zur Platte	0° 33′ 12″	0° 28′ 48″	° 23′ 12″	0° 11′ 41″
Neigung der scheinbaren Axen gegen die Normale				
Erste Axe . . .	39° 39′ 40″	39° 33′ —	39° 9′ 20″	38° 14′ 40″
Zweite Axe . . .	37° 46′ 40″	37° 54′ 30″	37° 49′ 50″	37° 34′ 40″

Die letzte Zahlenreihe zeigt, dafs die scheinbaren optischen Axen auf der einen Seite der Normalen nicht in der gewöhnlichen, sondern in der folgenden Ordnung liegen: b, r, g, gr, während sie auf der anderen Seite die gewöhnliche Ordnung b, gr, g, r einhalten. Die wahren optischen Axen haben auf beiden Seiten blau inwendig und roth auswendig, dazwischen grün und gelb. Auf der einen Seite weichen r und b um 1°6′, auf der anderen nur um 25′ von einander ab, woraus also, ähnlich wie beim Diopsid, eine Dispersion der Elasticitätsaxen folgt.

Dispersion der Elasticitätsaxen in monoklinometrischen Krystallen.

3. Feldspath.

	r	g	gr	b
Winkel der scheinbaren optischen Axen:				
1. Erste Platte . .	28° 48′	30° 46′	33° 26′	36° 14′
2. Zweite Platte . .	42° 16′, 5	41° 3′, 5	39° 1′	35° 50′
3. Dritte Platte . .	41° 27′	40° 23′, 5	38° 17′	39° 4′
4. Vierte Platte . .	43° 39′	42° 40′, 5	—	—

Für die grofse Abweichung, welche die erste Platte gegen die übrigen zeigt, hat Heusser die Ursache nicht aufzufinden vermocht, sowie er auch die Brechungscoëfficienten, die Lage der wahren optischen Axen und die Dispersion der Axenebenen nicht bestimmen konnte, da ihm kein Prisma aus derselben Masse zu Gebote stand.

Die Fläche der zweiten Platte war so angeschliffen, dafs sie zum ersten blätterigen Bruch des Feldspaths nahe senkrecht stand, das Prisma aus gleicher Masse so, dafs seine Basis mit jenem Bruch nahe parallel lief. Für diese zweite Platte fand Heusser ferner:

	r	g	gr	b
Brechungscoëfficienten .	1,52886	1,52673	1,52979	1,53488
Neigung der scheinbaren Axen zur Normale der Platte				
links . . .	22° 36′ 30″	22° 8′ 30″	21° 17′ 30″	20° 3′
rechts . .	22° 0′	21° 31′ 30″	20° 39′ 30″	19° 39′
Neigung der wahren Axen zur Normale der Platte				
links . . .	14° 36′ 44″	14° 17′ 32″	13° 43′ 51″	12° 54′ 24″
rechts . . .	14° 13′ 51″	13° 54′ 20″	13° 20′	12° 39′ 20″
Winkel der wahren optischen Axen	27° 22′ 35″	26° 33′ 30″	25° 13′ 8″	23° 7′ 26″
Neigungen der Ebenen der optischen Axen zur Ebene des ersten blättrigen Bruchs	5° 24′	5° 33′	5° 51′	6° 15′

Die Ebenen der optischen Axen unter sich sind also für die extremen Farben r und b um 0°51′ gegeneinander geneigt. Bestimmte einfache Beziehungen der Ebenen der optischen Axen zur krystallinischen Structur gehen nach Heusser aus den Messungen nicht hervor. Sollten solche existiren, so scheint es dem genannten Physiker am Wahrscheinlichsten, dafs bei einer gewissen Temperatur die Ebenen aller Farben unter sich und mit dem ersten blätterigen Bruche zusammenfallen.

Ganz andere Winkel als am glasigen Feldspath fand Heusser an zwei Platten von Adular vom St. Gotthardt.

	Erste Platte		Zweite Platte	
Winkel der	r	b	r	b
scheinbaren Axen	128°5′	122°2′	114°47′	112°11′

Alle von Heusser beobachteten Feldspathe, die glasigen, wie die Adulare, hatten das Gemeinschaftliche, dafs sie sämmtlich negativ waren und ihre Mittellinien in die Symmetrieebene fielen. Nach Beer's Einleitung in die höhere Optik (S. 393) giebt es auch Feldspathe, in welchen die Orthodiagonale gemeinschaftliche Mittellinie aller Farbenaxen ist. Heusser bemerkt, dafs die Ursache dieser optischen Verschiedenheit nicht eine Ungleichheit in der chemischen Zusammensetzung sein könne, da jene an verschiedenen Platten von glasigem Feldspath sowohl, als von Adular auftreten.

Schliefslich bemerkt Heusser, dafs er in einer früheren Arbeit (1) irrthümlich den *Beryll* als positiven Krystall bezeichnet habe.

Pleochroïsmus. Die Beobachtungen über Pleochroïsmus der Krystalle, durch welche sich Haidinger ein so grofses Verdienst sowohl um die Optik, als um die Mineralogie erworben hat, haben jetzt eine solche Ausdehnung gewonnen, dafs wir das massenhafte Material unmöglich hier im Einzelnen wiedergeben können. Es dürfte dies auch um so weniger erforderlich sein, als namentlich durch die Bemühungen des genannten Forschers die wissenschaftlichen Gesichtspunkte im Wesentlichen festgestellt sind. Man weifs, dafs die verschiedenen Farbenstrahlen im Allgemeinen in jedem optisch einaxigen Krystall beim Durchgang in Richtung der Axe oder rechtwinkelig gegen dieselbe eine ungleiche Absorption erfahren, und dafs das nämliche bei den optisch zweiaxigen Krystallen beim Durchgange nach den drei zu einander rechtwinkeligen Elasticitätsaxen stattfindet. Endlich hat es sich in nicht wenigen Fällen bestä-

(1) Jahresber. f. 1852, 159.

tigt, dafs in den metallisch-glänzenden, wenig durchsichtigen Krystallen von hoher Brechkraft die sogenannte Oberflächenfarbe complementär zu der Körperfarbe (diese in dünneren Schichten genommen und des beigemischten Weifs entkleidet) sich verhält. Wir werden uns begnügen, für das weitere Material, welches zur Stütze dieser Sätze beigebracht wird, die literarischen Nachweise zu geben. Haidinger hat Untersuchungen über den Pleochroïsmus des Amethysts (1), der Augite und Amphibole (2), des von ihm sogenannten Weltzienits (3) (des von Weltzien in schönen Krystallen dargestellten Teträthylammonium-Trijodids), sowie übersichtliche Zusammenstellungen des Pleochroïsmus einaxiger (4) und zweiaxiger (5) Krystalle mitgetheilt. In der folgenden Uebersicht bedeuten die römischen Zahlen den Band, die arabischen die Seite der Sitzungsberichte der Wiener Academie der Wissenschaften, wo Angaben über den Pleochroïsmus der betreffenden Krystalle zu finden sind : Pleochroïsmus.

1. Quadratisches System:			3. Rhombisches System:		
Calomel	XIII,	16	Arragonit	XIII,	307
Glaukolith	XIII,	16	Baryt	—	308
Zinnstein	XIII,	7	Caledonit	—	309
Weltzienit	XII,	1086	Cerussit	—	309
2. Hexagonales System:			Skorodit	—	310
Kalkspath	XIII,	6	Antigorit	—	311
Hydrargillit	—	—	Glimmer	—	311
Pennin	—	—	Diaspor	—	313
Amethyst	XII,	401	Chrysoberyll	—	313
Turmalin	XIII,	8	Cordierit	—	314
Mausit	XIII,	5	Staurolith	—	321
4. Monoklinometrisches System:					
Melanterit	XIII,	322	Lazulith	—	326
Voglit	—	323	Grünspan	—	327
Vivianit	—	323	Piperin	—	327
Malachit	—	324	Piperin mit Quecksilber-		
Amphibol	XII,	1083	chlorid	—	328
Augit	—	1074	Gregorin	—	328
Epidot	XIII,	324	Oxals. Eisenoxyd-Kali	—	320
Zoïsit	XIII,	326			

(1) Wien. Acad. Ber. XII, 401. — (2) Wien. Acad. Ber. XII, 1074. — (3) Wien. Acad. Ber. XII, 1085. — (4) Wien. Acad. Ber. XIII, 3. — (5) Wien. Acad. Ber. XIII, 306.

Pleochroïsmus.

Haidinger (1) hat einem Gedanken **Scheerer's** weitere Entwicklung gegeben, wonach die grasgrüne Farbe der oxalsauren Eisenoxydverbindungen daher rühren soll, dafs die Atome der Oxalsäure und des Eisenoxyds sich so gruppiren, dafs sie *optisch* Kohlensäure und Eisenoxydul repräsentiren. Er bespricht die Farbe anderer Eisenverbindungen unter ähnlichen Gesichtspunkten.

Sénarmont (2) hat mit einer Ausdauer, wie sie nur einem des Erfolges so gewissen Experimentator eigen sein kann, die Schwierigkeiten überwunden, welche sich seinen Bemühungen, doppelbrechenden Krystallen durch Zumischung färbender Substanzen zur Lösung künstlichen Polychroïsmus zu verleihen, entgegengestellten. Diese Schwierigkeiten entstanden theilweise daraus, dafs die regelmäfsige, homogene Krystallisation in gröfseren Stücken durch die beigemischte färbende Substanz verhindert, oder dafs letztere durch die intensive Krystallisationskraft beim Anschiefsen der Krystalle ausgeschieden wurde. Da die färbenden Materien weder selbst krystallisiren, noch chemische Verbindungen mit den Krystallen eingehen dürfen, so kann man nicht metallische Lösungen, sondern ausschliefslich vegetabilische Extracte anwenden, welche aber häufig durch die saure oder alkalische Reaction der Salzlösungen wesentlich verändert werden. Aus diesen Gründen gelang es nur in verhältnifsmäfsig wenigen Fällen, deutlich ausgesprochenen Dichroïsmus nach der bezeichneten Methode künstlich herzustellen; doch ist auch die Natur selbst nicht allzu reich an derartigen Beispielen.

Zucker nimmt zwar alle färbenden Materien an, sie vertheilen sich aber unregelmäfsig zwischen den Krystalllagen. Nur eine ammoniakalische Lösung von Campeche,

(1) Wien. Acad. Ber. XI, 1015; Pogg. Ann. XCIV, 246. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLI, 319; im Ausz. Compt. rend. XXXVIII, 101; Instit. 1854, 60; Arch. ph. nat. XXVI, 355; Phil. Mag. [4] VII, 228; Sill. Am. J. [2] XVII, 414. 421; Pogg. Ann. XCI, 491.

und zwar von bestimmtem violettem Tone, gab mit der di- Pleochroïsmus.
chroscopischen Loupe wahrnehmbare Farbenunterschiede. *Seignettesalz* zeigte mit der nämlichen färbenden Substanz nur einen sehr schwachen Dichroïsmus. *Borax* wird durch die einzige Lösung, welche seiner alkalischen Einwirkung widersteht, Tinctur von Orseille, an der regelmäfsigen Krystallisation gehindert. Doch bemerkt man an den kleinen faserigen Kryställchen Spuren von Dichroïsmus. Bei dem *Salpeter* dringen die färbenden Substanzen in die feinen Kanäle, welche diese Krystalle immer in Menge durchziehen. Doch zeigten sich auch einige Salpeterkrystalle schwach dichroïtisch. *Natronsalpeter*, welcher stark negativ doppelbrechend ist, wird von schwach ammoniakalischem Fernambukextract und saurem Campecheextract Carminroth in verschiedenen Nuancen gefärbt, von ammoniakalischem Campecheextract purpurfarbig. Die äufserst kleinen Krystalle zeigen deutlichen Dichroïsmus, das ordentliche Bild ist das dunkelste.

Salpeters. Strontian ($SrO, NO_5 + 5 HO$) erwies sich zur Nachbildung des Dichroïsmus am Tauglichsten. Er ist stark doppelbrechend, assimilirt beim Krystallisiren vegetabilische Tincturen jeder Art, bildet grofse und dicke Platten und zeigt in Folge aller dieser Eigenschaften den Polychroïsmus in hohem Grade. Die Ebene der optischen Axen ist mit dem klinodiagonalen Hauptschnitt parallel. Die Mittellinie ist die Axe der gröfsten Elasticität und macht mit der krystallographischen Hauptaxe einen Winkel von 11 bis 12°. Der äufsere Winkel der optischen Axen ist etwa 30°. — Wenn man das Salz aus einer Lösung krystallisiren läfst, welche mit concentrirter ammoniakalischer Campechetinctur versetzt ist, erhält man grofse Krystalle von der Farbe des Chromalauns. Platten senkrecht zur Mittellinie geschnitten und zur Conservirung mittelst Canadabalsam zwischen Glasplatten gekittet, zeigen, je nach ihrer Dicke und der Intensität ihrer Färbung, die folgenden optischen Eigenschaften: 1) Natürliches weifses Licht entwickelt unter gewissen In-

Pleochroïsmus. cidenzen eine carminrothe, unter andern eine purpurne, ins Veilchenblaue spielendeFärbung; 2) mit der dichroscopischen Loupe nimmt man ein rothes und ein mehr oder weniger dunkel-violettes Bild wahr; 3) zwei nach obiger Art geschnittene Platten lassen, wenn sie in paralleler Orientirung sich decken, das Licht in purpurrothem Tone durch; gekreuzt löschen sie es beinahe so vollständig aus, wie Turmaline. Nennt man die Axen der gröfsten, mittleren und kleinsten Elasticität a, b und c, so finden folgende Verhältnisse statt:

Platte senkrecht zu:	das Licht im dunklen Bild schwingend nach	das Licht im hellen Bild schwingend nach
a	b	c
b	c	a
c	b	a

Bringt man eine Platte dicht vors Auge und erleuchtet sie mit natürlichem weifsem Licht, so nimmt man in der Richtung jeder optischen Axe einen glänzenden orangefarbenen Fleck wahr, welcher von einem dunkeln hyperbolischen Zweig durchschnitten ist. Diese dunkeln Büschel sind halb violett, halb dunkelblau gefärbt und gegen den Axenpunkt hin mit wenig gelb und blau gesäumt, herrührend von der Dispersion der optischen Axen. Der salpeters. Strontian zeigt in seinem natürlichen Zustand nichts Aehnliches und die optischen Axen werden nur im polarisirten Lichte sichtbar. Dagegen sind ähnliche Erscheinungen, welche für den Polychroïsmus zweiaxiger Krystalle characteristisch sind, zuerst von Brewster am Cordierit, dann von Haidinger am Andalusit wahrgenommen worden und sie treten sehr deutlich am Epidot auf; Biot hatte sie am Diopsid beobachtet. Mit gleicher Pracht und Intensität wie der künstlich gefärbte salpeters. Strontian zeigt sie übrigens keiner der genannten Körper. Sénarmont beschreibt ausführlich die Modificationen, welche im Dichroïsmus, sowie in den zuletzt gedachten Erscheinungen eintreten, wenn man das Salz, anstatt mit Campechetinctur, mit Fernambuklösung, Orseille-

tinctur, Indiglösung, Lackmus- oder Safrantinctur färbt. Wir verweisen in dieser Beziehung auf die Abhandlung.

Circularpolarisation des chlors. Natrons.

Marbach (1) hat gefunden (2), dafs das im regulären System krystallisirende chlors. Natron mit entgegengesetzt (oder symmetrisch) hemiëdrischen Formen vorkommt und dafs diese Formen mit entgegengesetzter Circularpolarisation verbunden sind. Im regulären System können nur Combinationen von geneigtflächigen und parallelflächigen Hemiëdrieen den Gegensatz von Links und Rechts zeigen. — Die Krystalle des chlors. Natrons, welche Marbach untersuchte, hatten fast alle Würfelflächen vorherrschend; einige dabei Granatoëder-(G) und Tetraëderflächen (T) untergeordnet, später krystallisirende auch Pyritoëderflächen (P), die zuletzt krystallisirenden Tetraëderflächen vorherrschend.

An den Krystallen, welche die sämmtlichen Flächen combinirt enthalten, ist der Umfang einer Würfelfläche von sechs Combinationskanten gebildet. Rechts herum gezählt, bezeichnet die Folge GTP den Krystall als *rechte*, die Folge GPT als *linke* Combination.

Alle Krystalle der ersten Art drehten die Polarisationsebene rechts, die Krystalle der zweiten Art links. Waren die Combinationskanten nicht vorhanden, so liefs sich der Sinn der Drehung nicht vorausbestimmen; doch drehten alle Krystalle, welche nur Würfelflächen hatten, links, die mit Tetraëder- und Granatoëderflächen rechts.

Die Drehungen für die Uebergangsfarbe waren gleich stark bei rechten und linken Krystallen, sie waren der Dicke der durchlaufenen Schichte proportional, übrigens unabhängig von der Richtung, in welcher der Strahl den

(1) Pogg. Ann. XCI, 482; Instit. 1854, 228; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 252. — (2) Poggendorff theilt mit, dafs Mitscherlich schon vor mehreren Jahren eine Wirkung des chlors. Natrons auf das polar. Licht beobachtet habe, welche von Biot der *polarisation lamellaire* beigezählt worden sei. Vgl. hierüber Compt. rend. XII, 741. 803. 871. 967; XXIII, 909 u. Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Jahrgang 1816 u. 1824.

Circularpolarisation des chlors. Natrons.

Krystall durchdrang. Bei einigen Krystallen fand Marbach eine merklich geringere Drehung, als bei der Mehrzahl der anderen, ohne dafs er zunächst die Ursache dieses Unterschiedes anzugeben vermochte. Die meisten Krystalle drehten die Schwingungsebene des gelben Lichtes, welcher zur *teinte de passage* complementär ist, um 8°,25 auf ein Par. Linie, oder 3°,67 auf 1 Millimeter Dicke; einige nur um 7° bei der ersteren Dicke. Die Drehung ist demnach etwa 6,5 mal geringer, als beim Quarze. Da Marbach die drehende Wirkung eines linken Krystalls von chlors. Natron durch rechtsdrehende Zuckerlösung ziemlich vollständig zu compensiren vermochte, so schliefst er, dafs die Dispersion der verschiedenfarbigen Polarisationsebenen durch das chlors. Natron ähnlich sein müsse derjenigen beim Zucker, also auch derjenigen des Quarzes.

Eine Lösung von chlors. Natron hatte keine Wirkung auf das polarisirte Licht, auch wenn sie nur aus linken oder nur aus rechten Krystallen gebildet war. Auch krystallisirten aus einer solchen Lösung beide Formen gemischt heraus.

Ueber das Verhalten der isomorphen Salze, des broms. Natrons und broms. Kali's verspricht Marbach besondere Mittheilungen.

Optik der Atmosphäre. Strahlenbrechung.

Die Theorie der astronomischen Strahlenbrechung, wie sie Laplace gegeben hat, führt zu Gleichungen, welche zwei aus physikalischen Daten zu bestimmende Constanten enthalten, und zwar hat Laplace dieselben so bestimmt, dafs sie der Horizontalrefraction und dem an der Erdoberfläche herrschenden barometrischen Drucke genügen. Die Gröfse der ersteren ist noch nicht so sicher gestellt, als dafs nicht neuere Beobachtungen derselben noch Aenderungen in den Werthen der Constanten nach sich ziehen sollten. Sawitch (1) hat Beobachtungen von Zenithabständen der Sonne und mehrerer Sterne, welche Argelander zu Kö-

(1) Petersb. Acad. Bull. XIII, 17.

nigsberg in den Jahren 1820 und 1821 anstellte, zu einer neuen Berechnung der Constanten benutzt. Da er dazu die bekannten Laplace'schen Formeln anwendete, genügt es, die Resultate seiner Rechnung anzuführen. Er fand für 760^{mm} Barometerstand und 10° C. Temperatur :

Strahlenbrechung.

unter der Annahme	die entsprechenden Werthe von f	der Horizontalrefraction
l' = 0,00090	+ 0,2896	34' 40'',6
l' = 0,00095	+ 0,2214	35' 6'',0
l' = 0,00100	+ 0,1604	35' 23'',0

Von diesen drei Hypothesen genügt die l' = 0,00095 den Argelander'schen Beobachtungen am Besten, wie Sawitch näher nachweist. Die folgende Uebersicht giebt die Aenderungen der Constanten mit der Temperatur, den Barometerstand zu 760 Millimeter angenommen :

Temperatur nach C.	Horizontal-refraction	l'	f
0°	37' 27''	0,000936	0,1858
+ 10°	35' 6''	0,000950	0,2214
+ 20°	32' 59'',5	0,000960	0,2616
+ 30°	31' 6	0,000979	0,2889

Mit dem Barometerstand ändern sich die Constanten bei 10° Temperatur folgendermafsen :

Barometerstand	Horizontalrefraction	l'	f
760^{mm}	35' 6''	0,000950	+ 0,22150
785^{mm}	36' 22'',7	0,000956	+ 0,20865

Die von Laplace gewählten Coëfficienten genügen der Temperaturabnahme in der Höhe, wie sie Gay-Lussac bei seiner Luftfahrt fand. Bessel ist, indem er sich bestrebte, Refractionstafeln zu construiren, welche allen guten astronomischen Beobachtungen über Sternhöhen gleich gut entsprechen, zu einer Hypothese über die Abnahme der Temperatur und Dichte der atmosphärischen Schichten in der Höhe gelangt, welche in den folgenden Ausdrücken gegeben ist :

$$\frac{1 + \varepsilon t}{1 + \varepsilon t'} = e^{-\frac{as}{g}}; \beta = \frac{g - 1}{g l}; \varrho = \varrho' . e^{-\beta s}$$

Strahlenbrechung.

worin ε der Ausdehnungscoëfficient der Luft, a der Erdhalbmesser, s die Höhe der Schichte in Theilen des Halbmessers, e die Basis des natürlichen Logarithmensystems, t, t' die Temperaturen, ϱ, ϱ' die Dichten der Luft an der Erdoberfläche und in einer Höhe as, l die Höhe der Luftsäule (von 0° und 760^{mm} Druck), welche dem Barometerstand an der Meeresfläche das Gleichgewicht hält, endlich g eine numerische Constante bedeutet, welche aus den Beobachtungen selbst bestimmt werden mufs. Sawitch hat einestheils gezeigt, dafs die aus den Argelander'schen Beobachtungen abgeleiteten Refractionsconstanten mit jener Bessel'schen Hypothese im Einklang stehen, anderntheils hat er nachgewiesen, dafs aus dieser Hypothese ein Coëfficient der *terrestrischen* Refraction abgeleitet werden kann, welcher äufserst nahe mit den von Struve aus geodätischen Beobachtungen abgeleiteten Werthen jenes Coëfficienten übereinstimmt. Wenn die Beobachtungen zur günstigen Tageszeit, wo die Bilder ruhig sind, angestellt wurden, so entspricht, wie Sawitch anführt, den niedrigsten Elevationen ein Coëfficient 0,09, den höchsten, welche bei geodätischen Messungen vorkommen, ein Coëfficient 0,07. Die nämlichen Werthe liefert aber die Formel :

$$\mu = 0{,}0916 \frac{b}{29} \left\{ 1 + 0{,}00458 \; (t - 16^{o}) \right\}^{-3{,}57} \times (1 + 172\, s)^{-s}$$

worin der Barometerstand b in englischen Zollen, die Temperatur t in Réaumur'schen Graden eingeführt wird, und s die scheinbare Elevation des Objects bedeutet. Diesen Ausdruck für den terrestrischen Coëfficienten aber hat Sawitch aus den allgemeinen Refractionsformeln mit Einführung der Bessel'schen Hypothese abgeleitet.

Faye (1) hat durch einen Versuch, die Formel, nach welcher die astronomischen Refractionstafeln berechnet werden, aus einem neuen Gesichtspunkt aufzufassen, insbesondere die Differenzialgleichung der Bahn des Lichtes durch

(1) Compt. rend. XXXIX, 381. 481. 519. 585. 586; Instit. 1854, 318.

Einführung einer aus dem Gesetz der terrestrischen Strahlenbrechung gefolgerten Relation integrabel und dadurch die Werthe der astronomischen Refraction in gewissem Grade von dem zeitweiligen Coëfficienten der terrestrischen Brechung abhängig zu machen, eine so vielseitige und umfassende Discussion im Schoofse der franz. Academie hervorgerufen, an welcher aufser Biot (1) noch Matthieu (2), Regnault (3), Laugier (4), Legrand (5) und Le Verrier (6) sich betheiligten, dafs es uns unmöglich ist, auf alle vorgebrachten Einwürfe und Ausführungen ausführlich einzugehen. Wir theilen zunächst die Grundzüge der Faye'schen Entwicklung mit, welche übrigens den Beifall keines einzigen der genannten Physiker und Astronomen erhalten hat. Strahlenbrechung.

Bezeichnen l_1 und l die Brechungscoëfficienten zweier sphärischen Luftschichten von den Halbmessern r_1 und r, wo $r > r_1$, v den Winkel am Mittelpunkt der Erde gebildet von diesen Halbmessern, welche man sich an die Endpunkte eines Bogenstückes der Lichtbahn gezogen denkt, ϱ den Winkel der Tangenten an die Endpunkte dieses Bogens, so ist nach dem allgemein angenommen Gesetz der terrestrischen Refraction, welches durch zahlreiche geodätische Beobachtungen bestätigt worden ist, $\varrho = 2\,n\,v$ (**1**), wo n als ein constanter Coëfficient angenommen wurde. Es ist nach Delambre : n = 0,08, nach Peytier aber und als Mittelwerth aus den umfassendsten neueren geodätischen Operationen : n = 0,0665. Verbindet man das Differenzial aus der Gleichung (**1**) mit dem Ausdruck für den Cotingenzwinkel der Lichtbahn : $d\,\varrho = -\frac{dl}{l} \cdot \frac{rdv}{dr}$, so erhält man durch Integration die Gleichung

$$\frac{l_1}{l} = \left(\frac{r}{r_1}\right)^{2n} \quad (\mathbf{2}).$$

(1) Compt. rend. XXXIX, 445. 517. 567. 708. 817. 938; Instit. 1854, 313. — (2) Compt. rend. XXXIX, 486. 524. — (3) Compt rend. XXXIX, 487; Instit. 1854, 321. — (4) Compt. rend. XXXIX, 521. 580. — (5) Compt. rend. XXXIX, 633; Instit. 1854, 339. — (6) Instit. 1854, 329.

Strahlenbrechung.

Bekanntlich ergiebt sich die Differenzialgleichung der Lichtbahn, wie sie schon durch Newton, später aber mit vollkommnerer physikalischer Grundlage von Laplace abgeleitet wurde, unter einer nicht integrablen Gestalt, und die Mathematiker, welche sich mit diesem Problem beschäftigt haben, sind von den verschiedensten Voraussetzungen über die Beschaffenheit der Atmosphäre, d. h. die Abnahme des Druckes und der Temperatur mit zunehmender Höhe, ausgegangen, indem sie ihren Suppositionen immer eine solche Form gaben, dafs die gedachte Differenzialgleichung durch ihre Einführung eine integrable Gestalt annahm. Wie verschieden aber diese Annahmen waren, sie führten alle zu dem übereinstimmenden Resultate, dafs für geringere Zenithdistanzen als 75° der Werth der astronomischen Refractionen von dem besonderen Gesetz, nach welchem die Beschaffenheit der Atmosphäre in der Höhe sich ändern möge, unabhängig sei und zu ihrer Ermittelung in jedem gegebenen Falle die Kenntnifs des Barometer- und Thermometerstandes am Orte und zur Zeit der Beobachtung ausreiche. Die Formel, zu welcher man gelangte, gab zwar auch, bei gehöriger Modification der Constanten, die mittleren Werthe der Refraction bis zum Horizonte, allein man schenkte der Anwendung dieser Mittelwerthe kein grofses Vertrauen, weil die Lichtstrahlen bei diesen geringen Elevationen einen sehr beträchtlichen Theil ihrer Bahn in den dem Erdboden zunächst gelegenen atmosphärischen Schichten zurücklegen, welche sehr variabeln meteorischen Einflüssen ausgesetzt sind, so dafs der Barometer- und Thermometerstand des Beobachtungsortes keinen Aufschlufs über die Einflüsse geben kann, welchen der Strahl in entlegenen Theilen seiner Bahn ausgesetzt ist.

Faye glaubt nun in der Gleichung (2) ein Gesetz der Anordnung der atmosphärischen Schichten gefunden zu haben, welches durch Einführung in die Differenzialgleichung der Lichtbahn der seitherigen Ungewifsheit ein Ende mache und der resultirenden Formel Gültigkeit bis zur Horizontal-

refraction verleihe, indem sie die Gröfse derselben zugleich variabel, und zwar als Function des Coëfficienten der terrestrischen Refraction erscheinen lasse. Dieser Coëfficient aber ist nach Faye periodischen Aenderungen, abhängig von der Tages- und Jahreszeit, er ist ferner localen Verhältnissen unterworfen. Er schlägt darum vor, dafs jede Sternwarte etwa im Meridian in möglichst grofser Entfernung und Elevation ein Sehzeichen errichte, durch dessen fortgesetzte Beobachtung die periodischen Aenderungen im Werthe von n ermittelt werden könnten und durch dessen Beobachtung am Anfange und am Schlusse jeder astronomischen Beobachtungsreihe der für diese Reihe gültige Werth von n gefunden werde. — Er legt dieser von ihm angebahnten Vervollkommnung der Refractionstheorie um so gröfseres Gewicht bei, als die Beobachtungen in geringeren Elevationen immer weniger entbehrt werden können, und unter Anderm für den Fortschritt der Astronomie höchst wichtige Mondsbeobachtungen auf Airy's Veranlassung an der Sternwarte von Greenwich unternommen seien, welche die Grenze von 85° Zenithdistanz noch überschritten. — Das Vertrauen Faye's zu seiner Theorie wurde noch mehr erhöht durch den Umstand, dafs durch Einführung der Relation (2) in die Differenzialgleichung der Lichtbahn eine Integralformel gewonnen wird, welche genau die Form der von Bradley auf Grund seiner Refractionsbeobachtungen empirisch aufgestellten Gleichung hat. Strahlenbrechung.

Wenn durch Einführung der scheinbaren Zenithdistanz z, die Gröfse v aus der Differenzialgleichung eliminirt wird, nimmt diese die Form an :

$$d\varrho = -\frac{\frac{r_1\, l_1}{r\, l}\sin z_1\,\frac{dl}{l}}{\sqrt{1-\left(\frac{r_1\, l_1}{r\, l}\sin z_1\right)^2}}$$

Wird nun die Relation (2) eingeführt und integrirt, so folgt :

Strahlenbrechung.

$$\tan \frac{1-2n}{4n} \rho = \frac{l_1^{\frac{1-2n}{2n}} - 1}{l_1^{\frac{1-2n}{2n}} + 1} \tan \left(z_1 - \frac{1-2n}{4n} \rho \right)$$

und wenn man links die Tangente durch den Bogen ersetzt, den Coëfficienten rechts nach Potenzen von $(l_1 - 1)$ entwickelt und die werthlosen Glieder, sowie die gleichen Factoren wegläfst, so kommt :

$$\rho = [(l_1 - 1) - \tfrac{1}{2} (l_1 - 1)^2] \tan \left(z_1 - \frac{1-2n}{4n} \rho \right)$$

Faye führt nun die Werthe $n = 0{,}0665$, $l_1 = 1{,}000294384$ (für 760 Millim. Drnck und 0° Temp.) ein und erhält hierdurch :

$$\rho = 60'',703 \tan (z_1 - 3{,}26 \rho)$$

d. h. genau die Formel, welche von den Astronomen heutiges Tages zur Berechnung der astronomischen Refraction bis zu 70° Zenithdistanz angewendet wird. — Die täglichen Schwankungen im Werthe von n vermögen nach Faye die astronomische Refraction im Zenithabstande von 75° um 2,97 Secunden zu ändern.

Die Einwände, welche gegen Faye's Theorie erhoben wurden, sind zum Theil theoretischer, zum Theil practischer Art. Zu den ersteren ist zu rechnen, dafs die Relation $\rho = 2\,nv$ nur aus einer Näherungsrechnung hervorgegangen sei, also, in die Differenzialgleichung der Lichtbahn eingeführt, unmöglich zu einem in aller Strenge gültigen Gesetze führen könne; ferner, dafs die Gleichung nicht gleichzeitig mit der Bedingung der Stabilität der Atmosphäre, mit der wirklich beobachteten Abnahme des Druckes und der Temperatur in der Höhe, sowie endlich mit dem engen Anschlufs an die beobachteten Werthe der astronomischen Refraction bestehen könne. Unter die letzteren Einwände gehört, dafs die Einführung der Relation (2) in die Refractionsgleichung dem terrestrischen Refractionscoëfficienten einen viel zu grofsen Einflufs auf die Refractionen für Zenithdistanzen unter 75° gebe, so dafs sich aus den oft beob-

achteten, sehr bedeutend abweichenden terrestrischen Coëfficienten Abweichungen der astronomischen Strahlenbrechung ergeben, wie sie niemals stattfinden können. Was aber die Refractionen für gröfsere Zenithdistanzen als 75° betreffe, so könne die Beobachtung der terrestrischen Refraction den Bestimmungen jener niemals die genügende Sicherheit verleihen, da sie auf einem zu beschränkten Raume und immer nur nach Einer Richtung hin ausgeführt werde. Biot ist der Ansicht, dafs, wenn Beobachtungen der terrestrischen Strahlenbrechung nach den vier Himmelsrichtungen gleichzeitig ausgeführt würden, man leicht vier verschiedene Refractionscoëfficienten erhalten könne, so dafs es ungewifs bleibe, welchen man in die Formel der astronomischen Refractionen einzuführen habe. Strahlenbrechung.

Der letztgenannte Physiker hat von der angeregten Discussion Veranlassung genommen, sehr ausführliche geschichtliche, physikalische und mathematische Entwicklungen über die Theorie der astronomischen Strahlenbrechung zu geben, welche in vielfacher Beziehung hohes Interesse darbieten, und dies um so mehr, als Biot die Sätze, welche er aufstellt, mit lehrreichen Beispielen aus dem Material der geodätischen und astronomischen Operationen belegt, welche er in den ersten drei Jahrzehnten dieses Jahrhunderts zum Theil mit Arago, zum Theil allein in so grofsartigem Mafsstabe ausgeführt hat. Ein besonderes Interesse bietet die genau specificirte Aufzeichnung der Bahn der Strahlen (1), welche von Süden nach Norden gehend, das Observatorium zu Paris unter den scheinbaren Zenithdistanzen von 90° und 80° treffen, so wie der daraus mit gröfster Klarheit gefolgerte Nachweis, in wie weit die Beschaffenheit der tieferen Atmosphärenschichten auf die Bahn von Einflufs sein kann.

Bei Gelegenheit der Bemerkungen über die obige Frage macht Regnault (2) darauf aufmerksam, dafs das Gesetz

(1) Compt. rend. XXXIX, 824. — (2) Compt. rend. XXXIX, 488.

Strahlenbrechung. der Abnahme von Druck und Temperatur in der Höhe, sich aus Beobachtungen in Gebirgen niemals, aus Beobachtungen bei Luftfahrten aber nur dann mit Sicherheit ergeben könne, wenn man mehr Sorgfalt im Gebrauch der Meſsinstrumente, namentlich der Thermometer, anwende. Die letzteren seien in den dünneren Luftschichten dem Einfluſs der Strahlung aus der Umgebung verhältniſsmäſsig weit mehr ausgesetzt, und man werde die daraus entspringende Ungewiſsheit am Besten beseitigen, wenn man gleichzeitig ein Thermometer mit geschwärztem und ein anderes mit versilbertem Gefäſse, beide dem vollen Sonnenscheine ausgesetzt, beobachte. Da man durch besondere Versuche an der Erdoberfläche den ungleichen Einfluſs der Strahlung auf beide Instrumente bestimmen könne, so sei es möglich, aus ihren Angaben die wahre Temperatur abzuleiten. Uebrigens, bemerkt Regnault, sei es wünschenswerth, derartige Beobachtungen auch während der Nacht anzustellen, um den Zustand der Atmosphäre zu der Zeit zu erfahren, in welcher vorzugsweise astronomische Beobachtungen gemacht werden.

Montigny (1) theilt Beobachtungen und allgemeine Bemerkungen über die Brechung des Lichtes in den untersten atmosphärischen Schichten mit, deren Effect vorzugsweise im Sommer einige Zeit nach Sonnenaufgang merklich wird. Montigny schreibt diese Wirkung den von ihm sogenannten Wellen erwärmter Luft zu, deren Gestalt er sogar präcisirt, als von sinoïdalen Flächen begrenzt, während er zugleich auf diese Annahme hin Rechnungen anstellt. Nur in einzelnen Fällen fand er auch vor Sonnenaufgang im Winter unregelmäſsige Refractionen, und schreibt diese der Wirkung von Wellen erkalteter Luft zu. Er verbreitet sich über den Einfluſs der Wolken und des Windes, sowie über die verschiedenen Gründe der Undeutlichkeit telescopischer Bilder.

(1) Instit. 1854, 206.

Strahlenbrechung.

E. Vogel (1) theilt Beobachtungen von Sternschwanken (2) mit, welches er auf seiner afrikanischen Reise am Regulus im September, am Sirius im August wahrgenommen. Die Sterne beschrieben Bogen von 4° bis 5°. Die seitliche Bewegung wird am Deutlichsten beobachtet, wenn die Sterne sich in 5° bis 6° Höhe befinden und die Dämmerung so klar ist, dafs man die Sterne zweiter und dritter Gröfse nicht mehr wahrnimmt. In diesem Falle schwanken die Sterne in genau horizontaler Richtung; nach mehrmaligem Hin- und Herzittern verweilen sie 5 oder 6 Secunden am Ende des Bogens, welchen sie beschreiben, und beginnen dann die Bewegung von Neuem. Ist die Dämmerung schwach und der Stern sehr nahe am Horizont, so kann man ihn unter einer Neigung von 45°, jedoch nur in etwa 0°,5 Spielraum zittern sehen. Bei Abwesenheit der Dämmerung oder bei höher stehenden Sternen nimmt man das Schwanken niemals wahr.

Mondhöfe.

J. F. J. Schmidt (3) theilt mit Rücksicht auf die Schrift von Bravais : *mémoire sur les halos et les phénomènes optiques qui les accompagnent*, Beobachtungen über den Hof von 22° mit. Aus den Messungen Galle's über Nebensonnen ergiebt sich der innere Halbmesser jenes Hofes zu 21°49',3, während Bravais 21°50',2 gefunden hatte. Schmidt hat den inneren und äufseren Halbmesser des bezüglichen Mondhofes bestimmt, indem er die Sterne anmerkte, welche diese Grenzen bezeichneten, und zugleich die Ortszeit oder Sternzeit notirte. Mittelst einer trigonometrischen Rechnung und mit Hülfe der Ephemeriden berechnete er dann die Abstände dieser Sterne vom Mondmittelpunkt. Der innere Halbmesser ergab sich aus 28 Beobachtungen im Mittel $r = 21°55',4 \pm 4',6$. Der von Bravais gefundene Werth fällt mit der unteren Grenze genau zusammen. Der äufsere Halbmesser ergab sich aus 31 Beob-

(1) Instit. 1854, 377; Pogg. Ann. XCII, 655. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 186. — (3) Pogg. Ann. XCII, 324.

achtungen im Mittel $r' = 24^{\circ}39',0 \pm 4',4$. Demnach ist der Radius der mittleren Region 23°17', die Breite des Hofringes 2°44'. Schmidt theilt aufserdem noch die Beobachtung einiger aufsergewöhnlicher, mit dem Hof von 22° verbundener Erscheinungen mit.

Regenbogen. Hartwell (1) zeigt Beobachtungen eines dritten Regenbogens (zu South - Windsor in Connecticut) an, dessen äufserste Enden im Süden und Norden er wahrnahm.

Von E. S. Snell (2) ist die Beobachtung eines doppelten Regenbogensystems durch Adams (zu East-Windsor in Connecticut) mitgetheilt worden. Das eine System war durch das directe Sonnenlicht hervorgebracht, das andere durch das Spiegelbild der Sonne im Connecticutflufs. Letzteres mufste daher excentrisch gegen ersteres erscheinen. Snell zeigt durch Rechnung, wie sich die beobachtete Erscheinung befriedigend aus den localen Verhältnissen erklärt, und giebt an, welche günstigen Umstände sich vereinigen müssen, wenn die Regenbogen des Reflexlichtes hinreichende Intensität erlangen sollen, um gesehen zu werden. Namentlich legt er, neben der ausnahmsweise grofsen Durchsichtigkeit der Luft, auf den Umstand Gewicht, dafs die dem Beobachter gegenüberliegende Regenmasse demselben eine convexe cylindrische Grenzfläche zukehre.

Atmosphärische Polarisation. F. Bernard (3) hat ein Polarimeter construirt, geeignet, um damit den Grad der Polarisation des atmosphärischen Lichtes zu bestimmen, und hat mit diesem Instrument Messungen ausgeführt über die Veränderlichkeit des Maximums der Polarisation (in 90° Abstand von der Sonne) mit wechselndem Sonnenstande. Das Instrument besteht aus einem doppelbrechenden Prisma, dessen Hauptschnitt mit der Ebene der vorherrschenden Polarisation parallel

(1) Sill. Am. J. [2] XVII, 56. — (2) Sill. Am. J. [2] XVIII, 18. — (3) Compt. rend. XXXIX, 775; Instit. 1854, 375; Arch. ph. nat. XXVII, 224.

gestellt wird. Ob diese Stellung genau erreicht ist, erkennt man an der gleichen Färbung einer Soleil'schen Doppelplatte, welche mittelst einer excentrischen Scheibe in die Axe des Instruments gebracht und alsdann wieder aus derselben entfernt werden kann. Das ordentliche und aufserordentliche Bild, welche das doppelbrechende Prisma entwirft, stehen dann im Intensitätsverhältnifs der beiden Hauptcomposanten a und b des atmosphärischen Strahls. Ein analysirender Nikol mit normal zur Axe geschnittenen Endflächen ist mit der Alhidade eines Theilkreises verbunden, und wenn man annehmen dürfte, dafs der ordentliche und aufserordentliche Strahl ohne eine Aenderung ihres Intensitätsverhältnisses in den Nikol eindrängen und dessen Hauptschnitt dann einen Winkel α mit dem des polarisirenden Prisma machte, wenn beide Bilder gleich hell erschienen, so hätte man zur Bestimmung von a und b die beiden Gleichungen:

Atmosphärische Polarisation.

$$a + b = 1 \qquad a \sin^2 \alpha = b \cos^2 \alpha.$$

Bernard fand jedoch, dafs wegen ungleicher Verluste durch Reflexion in die zweite Gleichung noch ein Factor μ eingeführt werden müsse, welcher das Intensitätsverhältnifs der beiden Bilder im Maximum der Helligkeit für den Fall ausdrückt, dafs das einfallende Licht gar nicht polarisirt wäre. Die zweite Gleichung ist demnach μ a $\sin^2 \alpha =$ b $\cos^2 \alpha$.

Richtet man das Instrument zuerst auf einen Punkt des Himmels, welcher keine Polarisation zeigt, und bestimmt die Winkel ψ und ψ' rechts und links vom Nullpunkt, welche die Intensität beider Bilder gleich machen, und nimmt das Mittel $\beta = \frac{\psi + \psi'}{2}$, so ist $\mu \sin^2 \beta = \cos^2 \beta$ oder $\mu = \cot^2 \beta$. Macht man nachher die nämlichen Bestimmungen φ und φ' für einen atmosphärischen Strahl mit vorherrschender Polarisationsrichtung und ist $\alpha = \frac{\varphi + \varphi'}{2}$, so ist : $a - b = \frac{1 - \mu \tan^2 \alpha}{1 + \mu \tan^2 \alpha}$, oder wenn $\mu \tan^2 \alpha = \tan^2 \alpha'$

Atmosphärische Polarisation.

gesetzt wird, der Grad der Polarisation ausgedrückt durch $a - b = \cos 2\alpha'$.

Bei seinen Messungen fand Bernard $\mu = 1{,}087$, eine Gröfse, welche keineswegs vernachlässigt werden kann, und ferner folgende Werthe

Sonnenhöhe	a — b	Sonnenhöhe	a — b	Sonnenhöhe	a — b
4°	0,7124	25°	0,6236	35°	0,6106
0°	0,7071	20°	0,6582	30°	0,6365
7°,25	0,7307	15°	0,6670	20°	0,6464
		10°	0,6988	15°	0,6734
		5°	0,7145	10°	0,6972
		0°	0,7051	5°	0,7083

Brewster hatte für eine Sonnenhöhe von 20° den Werth der Polarisation 0,64 gefunden. Das Mittel aus den beiden obigen Bestimmungen ist 0,652. Im Ganzen ergiebt sich das Resultat, dafs in dem Grad, als die Sonne sich dem Meridian nähert, die Polarisation des Maximumpunktes abnimmt, dafs sie wieder stetig wächst, wenn die Sonne sich vom Meridian entfernt, und am Gröfsten wird, wenn die Sonne nahe am Horizont steht. Der Spielraum der Veränderung ist 0,09.

Physiologische Optik. Brechungscoëfficienten der Augenmedien.

W. Krause (1) hat in einer besonderen Schrift die Resultate von Messungen der Brechungscoëfficienten der durchsichtigen Augenmedien bekannt gemacht, welche er mittelst des Mikroscops nach einer zuerst von Brewster bei flüssigen Körpern angewendeten und von E. Becquerel und Cahours (2) etwas abgeänderten Methode vornahm. Die Schrift zeichnet sich durch eine vollständige historische Discussion aller früher vorgenommenen Messungen und der dabei gebrauchten Methoden aus. Wir gehen jedoch auf diese Details, sowie auf die ausführliche Darlegung von Krause's Methode nicht ein, indem wir nur die Mittelwerthe der an menschlichen Augen erhaltenen Resultate mittheilen, verbunden mit denjenigen anderer Beobachter.

(1) Die Brechungsindices der durchsichtigen Medien des menschlichen Auges, Hannover 1855. — (2) Jahresber. f. 1849, 111.

Krause hat seine Messungen doppelt berechnet, einmal für den Brechungsindex 1,3358 des Wassers, wie er dem Strahl von mittlerer Ablenkung zukommt, sodann für den daraus abgeleiteten Brechungsindex des hellsten Strahles 1,33424.

Brechungscoëfficienten der Augenmedien.

Brechungsindices des menschlichen Auges.

	Hornhaut	Wässrige Feuchtigkeit	Glaskörper	Aeufsere Linsenschicht	Mittlere Linsenschicht	Kern der Linse
		Wasser = 1,33424				
W. Krause	1,3507	1,3420	1,3485	1,4053	1,4294	1,4541
		Wasser = 1,3358				
W. Krause	1,3525	1,3435	1,3506	1,4071	1,4319	1,4564
Chossat	1,33	1,338	1,339	1,338	1,395	1,420
Brewster	—	1,3366	1,3394	1,3767	1,3786	1,3990

Chossat fand aufserdem für die Linsenkapsel 1,35, Young und Brewster für die Linse im Ganzen resp. 1,4025 und 1,3839.

Verzweigung der Sehnerven.

Interessante Beobachtungen über den Verlauf des Sehnerven im Gehirn hat Gratiolet (1) mitgetheilt.

Aufrechtsehen.

L. Fick (2) hat die Hypothese aufgestellt, dafs das Aufrechtsehen trotz des umgekehrten Netzhautbildes darauf beruhe, dafs die Einpflanzung der Retinalelemente in dem Leibestheil, in welchem das Bewufstsein zu Stande kommt (dem cerebrospinalen Nervenorgane), die umgekehrte sei, als in der Netzhaut. Er hält den anatomischen Nachweis einer solchen Beschaffenheit des centralen Retinalendes darum nicht für nöthig, weil keine andere befriedigende Erklärung des Aufrechtsehens gegeben werden könne.

Gelber Fleck

Burow (3) hat bei dem bekannten Experiment, bei welchem man mittelst einer im Dunkeln vor das Auge gehaltenen Kerze die Verzweigung des Gefäfsnetzes der Retina im eigenen Auge sichtbar macht, den gelben Fleck als eine in den Glaskörper kegelförmig vorragende Erhabenheit wahrgenommen. Er schlofs auf diese Gestaltung aus der Orientirung des Schattens gegen die Kerzenflamme.

(1) Instit. 1854, 293. — (2) Müller's Archiv für Anatomie und Physiologie, 1854, Heft III, 220. — (3) Müller's Archiv für Anatomie und Physiologie, 1 54, Heft II, 166.

Doppeltsehen mit Einem Auge.

A. Fick (1) theilt einen Auszug aus einer Arbeit von Gut mit, welche hauptsächlich zum Zweck hat, nachzuweisen, dafs das Doppeltsehen mit Einem Auge nicht, wie Stellwag von Carion wollte, auf doppelbrechender Kraft der Augenmedien, insbesondere der Glasfeuchtigkeit, beruhen könne.

Anpassungsfähigkeit.

Von zwei Niederländern, Cramer und Donders, sind Beobachtungen über die Aenderung des Zustandes der brechenden Medien im Auge bei der Anpassung für die Nähe, sowie eine Hypothese zur Erklärung jener Aenderung mitgetheilt worden, und die in holländischer Sprache abgefafsten Abhandlungen haben eine Uebertragung ins Deutsche durch Schauenburg (2) gefunden. Die Beobachtungen sind vorzugsweise mit dem von Cramer erfundenen und von Donders vereinfachten Ophthalmoscop angestellt und constatiren aus den Aenderungen in der gegenseitigen Lage der durch Hornhaut, durch Vorderfläche und Hinterfläche der Linse erzeugten Reflexbilder einer Lichtflamme, dafs bei der Accommodation für die Nähe 1) die Hinterfläche der Linse entweder keine, oder doch nur äufserst geringfügige Verrückungen erleidet, 2) die Vorderfläche der Linse dagegen merklich nach Vorn rückt. Mit Rücksicht auf den ersten Punkt mufs man annehmen, dafs diese Rückung nicht sowohl die Linse als Ganzes trifft, als sie vielmehr durch eine Formänderung der Vorderfläche hervorgebracht wird. Auf die Ansicht Cramer's, wonach diese Formänderung durch Contraction der nach diesem Forscher unmittelbar auf der Linse aufliegenden Iris hervorgebracht wird, gehen wir hier nicht näher ein.

Dauer des Lichteindrucks im Auge.

Emsmann (3) hat die Bestimmungen Plateau's, wie die Dauer des Lichteindrucks im Auge mit der Farbe

(1) Henle und Pfeufer's Zeitschrift für rationelle Medicin, Neue Folge, IV, 395. — (2) Das Accommodationsvermögen des Auges. Nach Dr. A. Cramer zu Groningen und Prof. Donders zu Utrecht von Dr. C. H. Schauenburg, Lahr 1854. — (3) Pogg. Ann. XCI, 611; Instit. 1854, 276.

sich ändert, mit einem ähnlichen Apparate wiederholt und ist auch zu ähnlichen Resultaten gelangt. Rechtecke aus gefärbten Papieren von 8 Zoll Länge und 4,75 Zoll Breite rotirten um eine durch ihre Mitte gehende Axe vor einem Grunde von schwarzem Sammt, und Emsmann bestimmte die kleinste erforderliche Drehungsgeschwindigkeit, damit gleichförmig schattirte Kreise auf dem dunkeln Grunde erschienen. Er fand folgende Dauer des Lichteindrucks in Secunden : Dauer des Lichteindrucks im Auge.

	Emsmann bei Tage	Emsmann bei Lampenlicht		Plateau	Emsmann
Dunkelblau	0,29	0,35	Weifs	0,35	0,25
Gelb	0,27	0,31	Gelb	0,35	0,25
Mittelgrün	0,26	0,26	Roth	0,34	0,22
Dunkelgrün	0,26	0,35	Blau	0,32	0,21
Weifs	0,25	0,30			
Roth	0,24	0,29			
Mittelblau	0,22	0,26			

Dafs die Dauer des Eindrucks bei Lampenlicht im Allgemeinen gröfser ist, als bei Tageslicht, schreibt Emsmann dem Umstande zu, dafs im ersteren Falle die Farbe gegen die weniger erleuchtete Umgebung mehr absticht. — Bei Anwendung eines weifsen, anstatt des sammtschwarzen Hintergrundes, wurde bei allen Farben eine gleiche Dauer des Lichteindrucks beobachtet. Die beiden ersteren obigen Reihen erhielt Emsmann mit glänzend farbigen Papieren; er wiederholte daher, um den vom Glanz herzunehmenden Einwand zu beseitigen, die Versuche mit Blättern, welche mit Gummigutt, Carmin und Berlinerblau angelegt waren. Seine Resultate sind oben mit denjenigen Plateau's zusammengestellt.

Letzterer hatte noch eine andere Versuchsreihe mit rotirenden Scheiben, welche 12 gleiche farbige mit 12 schwarzen Sectoren alternirend enthielten, angestellt und die Dauer des Umlaufs bestimmt, wenn ein gleichförmiger Farbenton hervorgebracht war. Auch diese Versuche hat Emsmann wiederholt und folgende Resultate gefunden :

	Dauer des Umlaufs in Secunden			
	Weifs	Gelb	Roth	Blau
Plateau	0,191	0,199	0,232	0,295
Emsmann	0,55	0,58	0,62	0,72

Subjective Gesichtserscheinungen.

Von Oppel (1) sind Bemerkungen über das Phänomen der flatternden Herzen (2) mitgetheilt worden; ferner über den Einflufs der Beleuchtung auf die relative Lichtstärke verschiedener Farben (3), welche im Wesentlichen die Dove'sche Ansicht (4) über diesen Gegenstand bestätigen. Endlich hat derselbe Autor (5) eine von der Dove'schen Erklärungsweise (6) abweichende Ansicht über die Entstehung des stereoscopischen Glanzes ausgesprochen, welchen man bekanntlich wahrnimmt, wenn den beiden Augen im Stereoscop die nämliche Figur, einerseits in schwarzen Linien auf weifsem Grunde, andererseits in weifsen Linien auf schwarzem Grunde geboten wird. Oppel macht darauf aufmerksam, dafs nur von spiegelnden Flächen das eine Auge häufig einen merklich verschiedenen Grad der Beleuchtung wahrnehme, als das andere, indem je nach Orientirung der Lichtquelle das eine vorzugsweise gespiegeltes, das andere zerstreutes Licht empfange. Der stereoscopische Glanz entstehe durch Nachahmung dieses ungleichen Verhältnisses, ähnlich wie das Relief im Stereoscop aus den ungleichen, für einen nahen Augenpunkt eingerichteten Projectionen hervorgehe.

Subjective Farben.

Seguin (7) hat die Resultate seiner Untersuchungen über subjective Farben, welche bereits in früheren Berichten (8) mitgetheilt wurden, nochmals in übersichtlicher Zusammenstellung publicirt.

(1) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1853 bis 1854, 50. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 219. — (3) Jahresber. d. physik. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1853 bis 1854, 44. — (4) Jahresber. f. 1852, 206. — (5) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. für 1853 bis 1854, 52. — (6) Jahresber. f. 1851, 194. — (7) Ann. ch. phys. [3] XLI, 413. — (8) Jahresber. f. 1851, 201; f. 1852, 205.

Von Scoresby (1) sind zahlreiche Untersuchungen über subjective Nachbilder, jedoch in so abgekürztem Auszuge mitgetheilt worden, dafs aus dem vorliegenden Materiale sich nicht entnehmen läfst, ob der genannte Forscher zu neuen wissenschaftlichen Resultaten gelangt ist. Er verbreitet sich namentlich über den Einflufs der Zeit und der Lichtintensität auf die Stärke und subjective Färbung der Nachbilder, und gelangt zu dem Schlusse, dafs das eine jener Elemente das andere bis zu einer gewissen Grenze ersetzen könne, so dafs das längere Betrachten einer schwach erleuchteten Fläche die nämliche Farbenfolge im Abklingen der Nachbilder hervorzurufen im Stande sei, wie ein momentanes Anschauen bei grofser Lichtintensität. Dafs aber von der Stärke des Eindrucks die Farbenfolge abhänge, bemerkte Scoresby besonders deutlich beim Betrachten einer glänzend hellen Stelle am dunkel bewölkten Himmel, wo dann die mannichfache Abstufung der Lichtintensität nach dem Schliefsen der Augen ein sehr bunt gefärbtes Nachbild erzeugte. Durch rasches Wechseln der aufnehmenden Netzhautstelle konnte der genannte Forscher sehr zahlreiche gleichzeitige Nachbilder in verschiedenen Farben erhalten, und es gelang ihm durch successives Fixiren der einzelnen Theile eines Gegenstandes, während jedesmal die übrigen verdeckt waren, im Nachbild ein Ganzes zu erhalten. Er nahm oft Theile eines Gegenstandes im Nachbilde wahr, welche ihm beim Betrachten mit offenen Augen gar nicht zum Bewufstsein gekommen waren. Wenn Eine Stelle einer in gröfseren Lettern ausgeführten Druckschrift ausschliefslich fixirt worden war, so giebt Scoresby an, dafs es gelungen sei, auch die angrenzenden Zeilen im Nachbild zu lesen. Nachbilder.

Czermak (2) theilt in sehr ausführlicher Weise Betrachtungen über die Physiologie des Gesichtssinnes mit, Physiologie des Gesichtssinnes.

(1) Phil. Mag. [4] VII, 218; Instit. 1854, 154; ferner Phil. Mag. VIII, 544; London R. Soc. Proceed. VII, 117. — (2) Wien. Acad. Ber. XII, 322.

Physiologie des Gesichtssinnes. welche indessen zu wesentlich neuen Thatsachen und wissenschaftlichen Fortschritten nicht geführt haben. Im ersten Abschnitte macht Czermak darauf aufmerksam, dafs das Auge nicht nur Einen Punkt in dem Abstande, für welchen es accommodirt sei, sondern gleichzeitig eine ganze Längsstrecke deutlich sehe. Er nennt dieselbe Accommodationslinie und bemerkt, dafs sie durch den Accommodationspunkt nicht gerade halbirt werde, sondern dieser dem Auge etwas näher, als die Mitte der Linie liege. Je weiter der Punkt hinausrückt, desto länger wird die Linie, desto unmerklicher der Uebergang in diejenigen Theile, für welche die Accommodation nicht mehr ausreicht. In dem Abschnitte, welcher dem Auge zunächst liegt, ist der Uebergang zur Undeutlichkeit jäher, als in dem entfernteren Abschnitte. Der zweite Paragraph behandelt die Wirkung punktförmiger Diaphragmen, insbesondere die bei ihrer Anwendung eintretende scheinbare Vergröfserung näher als der Accommodationspunkt gelegener Gegenstände, die scheinbare Verkleinerung entfernter gelegener. Im dritten Paragraphen behandelt Czermak den Satz: dafs der Accommodationszustand der Augen immer der Entfernung des Durchkreuzungspunktes der Sehaxen entspricht, so dafs eine Veränderung des Convergenzwinkels der Sehaxen auch eine Aenderung des Accommodationszustandes und umgekehrt, zur Folge hat — und zeigt, welche Ausnahmen von diesem Satze man durch Uebung künstlich hervorbringen kann. Der vierte Paragraph handelt von Doppelbildern, beim Sehen mit zwei Augen, insbesondere der gegenseitigen Verschiebung, welche eintritt, wenn man die Sehfelder beider Augen durch eine vor den Nasenrücken gehaltene Scheidewand trennt; der fünfte Paragraph von der unempfindlichen Stelle im Auge. Czermak bemerkt, dafs wenn man dem einen Auge eine schwarze, dem andern eine weifse Fläche darbiete, man erwarten solle, in der ersten einen weifsen Punkt, entsprechend der unempfindlichen Stelle des betreffenden

Auges, wahrzunehmen (1), weil die correspondirende Stelle des andern Auges eine überwiegend starke Reizung durch Weifs erfahre. Man nehme aber keine Unterbrechung der Continuität der schwarzen Fläche wahr. Czermak beschreibt ferner eine Erscheinung, welche in den Augen an der Eintrittsstelle der Sehnerven wahrgenommen wird, wenn man sie im Dunkeln kräftig und plötzlich zur Seite wendet. Man sieht zwei mehr oder weniger helle feurige Kreise, unmittelbar jene Eintrittsstelle umgebend. Wenn man den Versuch bei geschlossenen Augenlidern austellt, indem man das Gesicht gegen das einströmende Tages- oder Sonnenlicht kehrt, so bemerkt man in dem roth-orange gefärbten Gesichtsfelde zwei kleine runde Scheiben von gesättigt blauer Farbe, dem Flächeninhalt nach etwas gröfser, als die unempfindlichen Stellen. Im sechsten Paragraphen seiner Arbeit beschreibt Czermak eine Modification des Scheiner'schen Versuchs, dadurch hervorgebracht, dafs die beiden feinen Oeffnungen mit verschiedenfarbigen durchsichtigen Medien gedeckt werden. Einestheils gelang es auf diese Weise, in dem Felde, in welchem die Abweichungskreise über einander griffen, die wahren Mischfarben der angewendeten Farbentöne (z. B. weifsgrau aus blau und gelb, wie auch Helmholtz (2) gefunden hatte) wahrzunehmen; anderntheils diente die Färbung der Bilder als ein Mittel der Demonstration ihrer umgekehrten Lage, also des Scheiner'schen Versuchs selbst. Wurde nur vor die Eine Oeffnung ein farbiges Medium gesetzt, so erschien das durch die andere dringende Strahlenbüschel complementär gefärbt.

Physiologie des Gesichtssinnes.

Wheatstone (3) bemerkt mit Bezug auf das im vorjährigen Berichte erwähnte binoculare Mikroscop Rid-

Binoculares Mikroscop.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 230. — (2) Jahresber. f. 1852, 128. — (3) Sill. Am. J. [2] XVII, 140, aus dem Quarterly Journal of microscopical science, IV, July, 99.

dell's (1), dafs er schon seit vielen Jahren englische Künstler zur Construction desselben vergeblich aufgefordert habe; dafs übrigens schon im Jahre 1677 ein Werk von Pater Cherubin von Orleans zu Paris erschienen sei, welches ein binoculares Mikroscop ausführlicher beschreibe. Dasselbe sei insofern ein pseudoscopisches gewesen, als es den beiden Augen die umgekehrten Bilder zugeführt habe. Um ein stereoscopisches zu erhalten, müfsten beide Bilder eine normale Lage haben. — Wheatstone giebt ferner das Verfahren und die Einrichtungen an, mittelst deren man complementäre photographische Bilder mikroscopischer Objecte für das binoculare Sehen darstellen könne.

Durchgang der brechbarsten Strahlen durch die Augenmedien.

Donders (2) hatte sich mit Zuhülfenahme der Stokes'schen Fluorescenz überzeugt, dafs die Augenmedien von den brechbarsten Strahlen des Spectrums so gut wie von den übrigen durchdrungen werden. Kefsler (3) hat nun, auf Gräfe's Veranlassung, das nämliche Resultat auf anderm Wege festgestellt. Es wurden prismatische Spectra im dunkeln Raume mit allen zur Ausschliefsung fremden Lichtes erforderlichen Vorsichtsmafsregeln dargestellt, und geprüft, ob solche Individuen, welchen die Krystalllinse durch Operation entzogen war, das Spectrum auf seiner brechbarsten Seite bis zu gleicher Ausdehnung wahrnehmen, wie Personen mit normalem Sehapparat. Es stellte sich kein irgend erheblicher Unterschied heraus. Eine Person, welche wegen seitlich verschobener Krystalllinse ein Doppelbild des Spectrums sehen konnte und zwar unter Zuhülfenahme einer Linse beide Bilder in gleicher Schärfe, sah das Violett in beiden in gleicher Ausdehnung.

(1) Jahresber. f. 1853, 214. Allgemeine Betrachtungen über den Nutzen der binocularen Einrichtung des Mikroscops durch Riddell hat E. D. North mitgetheilt in Sill. Am. J. [2] XVIII, 61. Derselbe verbreitet sich an einer andern Stelle über den Nutzen der grofsen Oeffnungsdurchmesser an den Mikroscopobjectiven (Sill. Am. J. [2] XVII, 221). — (2) Jahresber. f. 1853, 232. — (3) Gräfe's Archiv für Ophthalmologie 1854, 466.

Haidinger's Polarisationsbüschel.

Haidinger (1) hat Versuche mitgetheilt, welche einen Beitrag zur Erklärung der Entstehung der Polarisationsbüschel durch Beugung des Lichtes leisten sollen. In einer zweiten Abhandlung (2) verbreitet er sich über die Dauer des Eindrucks dieser Büschel auf der Netzhaut. Der lebhafte erste Eindruck dauerte nie länger als vier Secunden; nach zwölf Secunden war die Lebhaftigkeit schon sehr gering, und nach zwanzig Secunden konnte niemals mehr die geringste Farbenverschiedenheit in dem Gesichtsfeld wahrgenommen werden. Ja dieselbe war immer nach zwölf Secunden schon verschwunden, wenn das Auge nicht vorher durch Betrachten eines linear polarisirten Lichtfeldes gereizt war, und die Büschel durch plötzliches Drehen des Polarisationsapparates um einen rechten Winkel hervorgerufen wurden. Es leuchtet hiernach ein, wie vergeblich ein längeres Suchen nach diesen Büscheln von Seiten solcher Personen ist, welche sie im ersten Augenblick nicht wahrzunehmen vermögen. — Eine Erklärung der Entstehung der Polarisationsbüschel, welche mit der von Silbermann (3) gegebenen Aehnlichkeit hat, rührt von Schrötter her und ist von Haidinger (4) mitgetheilt worden. Daſs die so leichtflüssige Glasfeuchtigkeit unter dem ungleichen Druck der Muskeln doppelbrechende Structur annehme, wie Schrötter will, und dann den Analysirer für die durch Doppelbrechung in der Krystalllinse zerlegten Strahlen abgebe, ist doch nicht wohl möglich. Haidinger (5) selbst führt jetzt die Entstehung der Büschel auf Dispersion in dem nicht vollständig achromatischen Auge zurück. Er ist zu dieser neuen Wendung veranlaſst durch die Erklärung, welche Stokes (6) von den von Haidinger beschriebenen und irrthümlich aus Beugung des Lichtes

(1) Wien. Acad. Ber. XII, 3; Pogg. Ann. CXI, 591. — (2) Wien. Acad. Ber. XII, 678; Pogg. Ann. XCIII, 318. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 205 u. 206. — (4) Wien. Acad. Ber. XII, 758. — (5) Wien. Acad. Ber. XII, 761. — (6) Wien. Acad. Ber. XII, 670.

hergeleiteten Erscheinungen des Schachbretmusters (1) gegeben hat, indem er sie auf die Nichtachromasie des Auges zurückführte. Wenn Haidinger mit einer Art freudiger Selbstverleugnung die Erklärung von Stokes an die Stelle der eignen früheren Erklärungsweise setzt, so wird es uns erlaubt sein, zu bemerken, dafs er hierzu schon vor zwei Jahren Gelegenheit gehabt hätte. Wir haben in diesen Berichten (2) bemerkt, dafs das ganze von Haidinger so ausführlich behandelte Phänomen auf der nicht für alle Farben gleich vollständigen Anpassung des Auges beruhe, und haben, nicht einen umfangreichen Apparat, sondern ein ganz einfaches, Jedem zugängliches Experiment angegeben, welches die Richtigkeit dieser Ansicht beweist.

Hof um Kerzenflammen.

Depigny (3) theilt Beobachtungen des Hofes um Kerzenflammen mit, dessen äufseren Halbmesser er vollkommen übereinstimmend mit den von Beer (4) publicirten Messungen, zu 3° 50′ bestimmte. Er beschreibt die Aenderungen, welche vor das Auge gehaltene Diaphragmen von verschiedener Weite auf die Erscheinung äufserten. Bei Anwendung eines Diaphragma's von 2^{mm} Durchmesser verschwand der unmittelbar die Kerzenflamme umgebende rothe Schimmer, welchen andere Beobachter (5) als einen zweiten kleineren Hof bezeichneten, und der regenbogenfarbige Hof von 3° bis 3° 50′ Halbmesser erschien lebhafter und reiner gefärbt und war von der Kerzenflamme durch einen vollkommen schwarzen Ring getrennt. Auf die Theorie der Erscheinung ist Depigny nicht eingegangen.

Photographie.

Lerebours und Secretan (6), welche sich neuerdings bestrebten, an den photographischen Objectiven die optische Brennweite der chemischen durch Achromatisirung gleich zu machen, glauben bemerkt zu haben, dafs, wenn diese Achromatisirung für Daguerre'sche Platten voll-

(1) Jahresber. f. 1851, 188. — (2) Ebendaselbst 189. — (3) Arch. ph. nat. XXVI, 166. — (4) Jahresber. f. 1853, 222. — (5) Ebendaselbst. (6) Compt. rend. XXXVIII, 789.

kommen gelungen sei, für Collodionplatten die chemische Brennweite etwas zu lang (für ein Objectiv von 30 Centimeter Brennweite und 11 Centimeter Oeffnung etwa 1 Millimeter Unterschied) ausfalle. Sie fanden es hinreichend, wenn Collodionplatten angewendet wurden, zum Zweck des Einstellens nach dem optischen Bilde auf der matten Glastafel, eine dünne Glasplatte hinter dem Objective einzuschalten, welche den Brennpunkt um die entsprechende Gröfse hinausrückte.

Photographie.

Breton (1) hat durch eine mathematische Discussion zu beweisen gesucht, dafs es niemals möglich sein wird, gute photographische Abbildungen in natürlicher Gröfse zu erhalten, weil der ungleiche Abstand L der verschiedenen Punkte des Objectes vom optischen Mittelpunkt des Objectivglases und die hieraus hervorgehende ungleiche Vereinigungsweite l der Strahlenbüschel einen schädlichen Einflufs äufsere, welcher durch keine Einrichtung des Linsensystems zu beseitigen sei. Wenn der Abstand eines Objectpunktes von der Axe D, der des entsprechenden Bildpunktes d ist, so sei

$$\delta\,l = \left(\frac{d}{D}\right)^2 \delta\,L$$

unabhängig von der besonderen Einrichtung des Apparates. Nur durch geringe Apertur oder grofse Brennweite könne der schädliche Einflufs der Abweichungskreise vermindert werden. Gerade hieraus leuchtet aber die Möglichkeit ein, durch Steigerung der Empfindlichkeit der photographischen Platten dem von Breton als unerreichbar bezeichneten Ziele sich immer mehr zu nähern, wie denn in der That in neuerer Zeit auf den empfindlichen Collodionschichten gute Porträts in Lebensgröfse entworfen worden sind.

Von Reade (2) sind geschichtliche Notizen über die frühesten photographischen Versuche mitgetheilt worden.

(1) Compt. rend. XXXIX, 1174; Instit. 1854, 446. — (2) Phil. Mag. [4] VII, 326.

Photographie.

Spiller und Crookes (1) haben auf ein Mittel gesonnen, dem Collodion, welches bezüglich der Empfindlichkeit allen anderen photographischen Substanzen so weit voransteht, auch noch eine gröfsere Dauer seiner lichtempfindlichen Eigenschaft zu geben, welche seither von den Photographen schmerzlich vermifst worden war. Der Grund der raschen Vergänglichkeit (in wenig Stunden) lag in dem schnellen Austrocknen. Girod hatte vorgeschlagen, die mit Collodionschichte überzogenen Platten mit so viel Silbersolution, als sie capillar zurückhalten würden, zwischen zwei Glasplatten zu legen, Gaudin dagegen empfahl, sie noch feucht in luftdicht verschlossenen Kästchen aufzubewahren. Spiller und Crookes zogen es vor, der Collodionschichte ein Salz zuzusetzen, welches, vermöge starker Anziehung zum Wasser, dasselbe auf jener Schichte zurückzuhalten vermöchte. Die salpeters. Salze von Kalk, Magnesia und Zink haben nicht blos die gedachte Eigenschaft, sondern erfüllen auch die unumgänglichen Bedingungen, neutral zu sein und mit dem Silber keine unlösliche Verbindung zu bilden. Anfänglich gaben die genannten Photographen dem Zinksalz den Vorzug, sie gingen aber, laut einer späteren Publication, nachdem sie einige Zeit mit essigs. Kali experimentirt hatten, welches indessen wegen der geringen Löslichkeit des essigs. Silbers zu viel Schwierigkeiten bot, zum Gebrauch der salpeters. Magnesia über.

Die wie gewöhnlich mit Collodion (welches die Jod- Brom- und Chlorverbindungen des Ammoniaks zu gleichen Theilen enthält) überzogene Platte wird zunächst in die gewöhnliche salpeters. Silberlösung (30 Gran Salz auf 1 Unze Wasser) etwa 5 Minuten lang eingetaucht, sodann in eine zweite Lösung gebracht, welche aus 4 Unzen salpeters. Magnesia, 12 Gran salpeters. Silber, 1 Drachme Eisessig auf 12 Unzen Wasser besteht. Nachdem die Platte darin

(1) Phil. Mag. [4] VII, 349, VIII, 111; Dingl. pol. J. CXXXII, 360; CXXXIII, 287; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 238.

ebenfalls etwa 5 Minuten gelegen, wird sie herausgenommen und in verticaler Stellung gegen Fliefspapier gelegt, bis alle oberflächige Feuchtigkeit fortgenommen ist. Dann wird sie ohne Weiteres in einem Behälter bis zum Gebrauche aufgehoben, unter sorgfältigem Schutz gegen alles eindringende Licht. — Bezüglich des Details einzelner Vorsichtsmafsregeln verweisen wir auf die Abhandlung. Photographie.

Spiller und Crookes bemerken, dafs bei dieser Art der Präparirung das empfindliche Collodion auch zur Gewinnung von Photographieen in sehr unvollkommen erleuchteten Räumen dienen könne, indem man durch längere Dauer der Lichteinwirkung, welcher sich früher das Collodion entzogen, ersetzen könne, was an der Intensität der Lichtwirkung abgehe. — Die genannten Photographen sind der Ansicht, dafs ein kleiner Zusatz des deliquescirenden Salzes zur Silberlösung selbst in Talbot's Verfahren von Nutzen sein könne, indem die Dauer der Lichtempfindlichkeit der präparirten Platten erhöht werde.

Lyte (1) hat zu dem nämlichen Zweck, der Empfindlichkeit der Collodionschichte einige Dauer zu geben, ein anderes Verfahren vorgeschlagen. Er übergiefst nach Präparirung der empfindlichen Schichte dieselbe mit einer Lösung von Traubenzucker oder Stärkezucker, welcher ein wenig salpeters. Silberoxyd zugesetzt worden ist, und läfst dann diese Lösung bei senkrechter Stellung der Tafel wieder ablaufen. Die Schichte ist hierdurch nicht nur empfindlicher geworden, sondern ihre Empfindlichkeit hat auch eine Dauer von mehreren Stunden. — Ein zweites Verfahren zu gleichem Zwecke, welches Lyte (2) angiebt, besteht im Decken der empfindlichen Schichte mit einer matten Glastafel und nochmaligem Eintauchen in die Silberlösung.

Shadbolt (3) wendet zu dem nämlichen Zwecke eine Lösung von 3 Raumtheilen reinem Honig mit 5 Raumthei-

(1) Dingl. pol. J. CXXXIII, 40; aus Cosmos, revue encyclopédique, 1854, 766. — (2) Dingl. pol. J. CXXXIII, 462. — (3) Dingl. pol. J. CXXXIII, 433, aus Cosmos, revue encyclop., Aug. 1854, 119.

Photographie.

len destillirtem Wasser und 1 Raumtheil Alkohol an, womit er die empfindliche Collodionschichte wiederholt übergiefst. Ihre Empfindlichkeit ist hierdurch etwas vermindert.

Th. Woods (1) stellte auf sehr empfindlichen Collodionschichten etwa 8 photographische Abbildungen der Sonnenscheibe mit verschiedener Wirkungszeit dar, indem er bei der ersten das Objectiv nur momentan, bei den folgenden immer etwas länger öffnete. Die Bilder waren um so gröfser, je länger die Wirkungszeit gewesen war; in der Mitte des Bildes entstand ein sogenannter »verbrannter« Fleck, welcher ebenfalls mit der Wirkungszeit an Gröfse zunahm. Ganz ähnliche Resultate erhielt Woods mit Flammen von Talgkerzen und Gaslicht. Weifsglühendes Eisen oder Platin wirkten nicht auf die empfindliche Schichte, ein in der Knallgasflamme glühend gemachtes Stück Kalk dagegen bildete sich stets in seinem ganzen Umfange in gleicher Gröfse ab, mochte die Wirkungszeit kleiner oder gröfser sein. Aus diesen Ergebnissen glaubt Woods den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs das Sonnenlicht nicht von einem glühenden starren Körper, sondern von einer Gasmasse ausströme, ein Schlufs, welcher in dem Ansehen der Sonnenflecken und der polarisationsfreien Beschaffenheit des Sonnenlichtes bekannte Stützen findet.

Die empfindliche Collodionschichte, auf welcher Woods die obenerwähnten Abbildungen darstellte, war nach folgender Methode bereitet. 40 Gran schwefels. Eisenoxydul, 24 Gran Jodkalium und 6 Gran Chlornatrium werden in 2 Unzen Weingeist, mit 2 Drachmen Aether gemischt, aufgelöst und noch einige Tropfen Ammoniak zugesetzt. Nachdem 4 Unzen Collodion mit 1 Drachme gesättigter Chlornatriumlösung versetzt sind, werden 3 Theile dieser Substanz mit 1 Theilung jener Lösung versetzt. Die Mischung wird in der gewöhnlichen Weise auf Glasplatten ausgebreitet, und

(1) Phil. Mag. [4] VIII, 24; Dingl. pol. J. CXXXIV, 126; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 221; Arch. ph. nat. XXVI, 357.

letztere dann 1 bis 1,5 Minuten in eine neutrale Lösung von salpeters. Silberoxyd (30 Gran auf 1 Unze) eingetaucht. Das Bild wird mittelst einer Lösung von schwefels. Eisenoxydul (20 bis 30 Gran Salz auf 4 Unzen Lösung) entwickelt, und nachdem diese Lösung sorgfältig wieder abgewaschen ist, durch Eintauchen in unterschwefligs. Natron, welchem Ammoniaklösung (20 Tropfen auf 6 bis 8 Unzen) zugesetzt ist, hervorgerufen. — Der Raum, in welchem man arbeitet, mufs nach Woods frei von ammoniakalischen Dünsten gehalten werden, da alkalische Reaction in der erstgedachten Lösung oder in dem Collodion dem Bilde unvermeidlich eine wolkige Beschaffenheit giebt. Photographie.

In einer späteren Mittheilung hat Woods (1) einige Modificationen der Methode angegeben. Er bemerkt, dafs die empfohlene Lösung besser wirke, wenn sie einige Tage alt sei, ferner, dafs Pyrogallussäure die Bilder besser entwickle, als das Eisensalz; dafs, um ein recht kräftiges Bild zu erhalten, man besser thue, anstatt Chlornatrium, auf jede Drachme der Mischung von Collodion und der Eisenlösung 1 Tropfen Chloroform zuzusetzen. Dasselbe schlage beim Hineinfallen in die Mischung zwar Baumwolle nieder, diese löse sich aber beim Schütteln wieder auf.

Neue Anleitungen zum Anfertigen von Lichtbildern sind gegeben worden von Fau (2), Montizon (3) (welcher zugleich ein Verfahren beschreibt, die Collodionbilder auf Papier zu übertragen, um des Mitführens vieler Glastafeln überhoben zu sein) (4), Lyte (5) und von Berry (6).

(1) Phil. Mag. [4] VIII, 218; Dingl. pol. J. CXXXIV, 127. — (2) Dingl. pol. J. CXXXI, 358 aus Cosmos, revue encycl., Febr. 1854, 148. — (3) Dingl. pol. J. CXXXIII, 357 aus Cosmos, revue encycl., Aug. 1854, 213. — (4) Ein ähnliches Verfahren wurde von Newton angegeben; vgl. Dingl. pol. J. CXXXIII, 40 aus Cosmos, revue encycl., Juni 1854, 766. — (5) Dingl. pol. J. CXXXI, 356 aus Cosmos, revue encycl., Febr. 1854, 148. — (6) Dingl. pol. J. CXXXI, 467 aus Cosmos, revue encycl., März 1854, 264; correctere Mittheilungen des Verfahrens Dingl. pol. J. CXXXII, 74 aus Cosmos, revue encycl., März 1854, 316.

Photographie.

Ueber die Verschiedenheit des Einflusses von Brom und Jod auf die Tonabstufungen der Collodionbilder, insbesondere den Vorzug des Broms, sowie über Beleuchtung photographischer Laboratorien mit gelbem Lichte, hat Horn (1) Mittheilungen gemacht, Laborde (2) über Verbesserung der Fixirbäder (Zusatz von essigs. Ammoniak zur Lösung des unterschwefligs. Natrons), A. Martin (3) über Bäder zum Entwickeln der Lichtbilder (Anwendung des Cyankaliums), Newton (4) über photographische Operationen ohne Verdunkelung des Zimmers (Anbringen von Kästchen mit den Bädern an der *camera obscura*), Disderi (5) über Mittel gegen das Mifslingen photographischer Operationen im Winter, Hlasiwetz (6) über ein Verfahren, unbrauchbare (graue) negative Bilder zu verbessern, Millet (7) über eine Methode, die Lichtbilder mit Email zu überziehen, Urie (8) über eine Methode, den Lichtbildern durch Ueberziehen der Hinterseite der Glastafel mit dunkelm Grunde das Ansehen von Reliefs zu geben.

Carlemann (9) hat gefunden, dafs eine Kupferplatte, welche man so lange Chlordämpfen aussetzte, bis sie gelb, blau, roth, gelb und wieder blau geworden ist, gegen das Licht so empfindlich ist, dafs man Photographieen auf ihr darstellen kann. Auch kann man die Platte, wenn der lichtempfindliche Ueberzug dicker werden soll, einige Zeit mit einer salzs. Lösung von Kupferchlorür behandeln, wo sie eine licht braunrothe Färbung annimmt. Die vom Licht vorzugsweise getroffenen Stellen werden schwärz, und solche

(1) Dingl. pol. J. CXXXIII, 429 u. 431 aus Horn's photogr. J., Sept. 1854, 35 u. 39. — (2) Dingl. pol. J. CXXXI, 317. — (3) Dingl. pol. J. CXXXII, 75 aus Cosmos, revue encycl., März 1854, 318 und Sill. Am. J. [2] XVIII, 122. — (4) Dingl. pol. J. CXXXII, 124. — (5) Dingl. pol. J. CXXXI, 318 aus Cosmos, revue encycl., III, 737. — (6) Dingl. pol. J. CXXXIII, 118. — (7) Dingl. pol. J. CXXXI, 467 aus Cosmos, revue encycl., März 1854, 261. — (8) Dingl. pol. J. CXXXII, 269; aus Pract. Mechan. J., Mai 1854, 28. — (9) J. pr. Ch. LXIII, 475 aus Oefversigt af Akad. Förhandlingar 1854, Nr. 3, p. 70.

Photographieen erhalten sich, im Dunkeln aufbewahrt, Monate lang, bleichen aber endlich aus. Zinn, Eisen und Zink, auf ähnliche Weise behandelt, werden nicht vom Licht afficirt.

E. Becquerel (1) hat der von ihm aufgefundenen Methode, das Sonnenspectrum in allen seinen Farben auf Silberplatten darzustellen, und photographische Abbildungen von Gegenständen in ihren natürlichen Farben zu erzielen, welche aufser von ihm noch von Nièpce und Campbell (2) zum Gegenstand der Forschung gemacht worden war, nicht sowohl wesentlich neue Thatsachen zugefügt, als dieselbe durch nähere Präcisirung der einzelnen Verfahrungsweisen vervollkommnet. Bei Beachtung aller von ihm gegebenen Vorschriften erhält man aufser guten Abbildungen des Spectrums auch schöne Bilder der von polarisirtem Lichte in Krystallen erzeugten Farbenringe, welche den direct gesehenen ähnlich sind, während die gewöhnlichen photographischen Methoden, wegen vorzugsweiser Mitwirkung der unsichtbaren chemischen Strahlen, Bilder von verändertem Intensitätsverhältnifs geben. Selbst die Bilder der *camera obscura* vermochte Becquerel ziemlich gut mit ihren Farben darzustellen. Dagegen ist es ihm immer noch nicht gelungen, ein Mittel zur Fixirung der Heliochromieen ausfindig zu machen. Heliochromie.

Die neuen genaueren Vorschriften beziehen sich 1) auf die Darstellung der empfindlichen Schicht, 2) auf die Erhitzung der Platten, welche man der Lichteinwirkung vorangehen läfst, 3) auf die Bestrahlung mit rothem Licht, welche den Effect der Erwärmung theilweise ersetzen kann. Bezüglich des ersten Punktes schreibt Becquerel vor, die

(1) Ann. ch. phys. [3] XLII, 81; im Ausz. Compt. rend. XXXIX, 63; Instit. 1854, 226; Arch. ph. nat. XXVI, 337; Ann. Ch. Pharm. XCII, 228; J. pr. Chem. LXIII, 476; Dingl. pol. J. CXXXIV, 123. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 225; f. 1849, 164; f. 1851, 208; f. 1852, 213 u. 215; f. 1853, 248.

Heliochromie. Platte zuerst so vollkommen, wie für Daguerre'sche Bilder, zu poliren, sie dann mittelst feiner, an den Ecken angehängter Kupferdrähtchen als positiven Pol einer galvanischen Kette in eine Mischung aus 8 Theilen Wasser und 1 Theil Salzsäure einzutauchen. Für Daguerre'sche Viertelplatten (106^{mm} lang und 80^{mm} breit) soll man Ein Bunsen'sches Element, für halbe Platten zwei, für ganze drei solcher Elemente anwenden. Das negative Polende soll man in 8 bis 10 Centimeter Abstand vor der Platte hin- und herführen, damit sich eine gleichmäfsige Schicht von Chlorid auf derselben bilde. Es handelt sich hierbei um Erzeugung eines Subchlorids des Silbers, und, wenn die Präparation nicht recht rasch erfolgt, so geht dasselbe leicht in gewöhnliches Chlorid über, wodurch die Platte zwar für die unsichtbaren Strahlen jenseits des Violett weit empfindlicher, aber für die Aufnahme der sichtbaren Farbenstrahlen des Spectrums um so weniger geeignet wird. — Es treten auf der Platte nacheinander die Farben der Newton'schen Ringe im durchgelassenen Lichte auf, und Becquerel bestimmte mittelst eines Voltameters die Gasentwickelung, welche den verschiedenen Farbenordnungen entspricht; indem er die Dichte der gebildeten Chlorverbindung zu 5,277 annahm, leitete er die Dicke der gebildeten empfindlichen Schichte ab:

	Cubikcentimeter Chlorgas auf 1 Quadratdecim. Fläche	Dicke der empfindlichen Schichte
Violett zweiter Ordnung	2,8	0^{mm},00068
dritter Ordnung	3,8 bis 3,9	0,00092 bis 0,00095
vierter Ordnung	6,5 bis 6,9	0,00158 bis 0,00168

Die Farbentöne der vierten Ordnung sind zur Darstellung des Spectrums am Geeignetsten. Man mufs, nachdem die entsprechende Schichte sich gebildet hat, mit destillirtem Wasser abwaschen und durch Erhitzen mit der Alkohollampe trocknen, indem man, um die Verdampfung zu beschleunigen, auf die Platte bläst. Die Oberfläche erscheint bei Lampenlicht mit einem weifslichen Staub, wie mit einem Schleier überzogen, welcher vor Einwirkung des Lichtes durch Poliren mit einer Sammtfeile weggenommen

werden mufs, wenn die Farben den erreichbaren Grad von Lebhaftigkeit annehmen sollen. Heliochromie.

Aeufserst vortheilhaft wirkt eine, der Lichtaussetzung vorhergehende Erhitzung der Platte. Aber schon bei 200° wird die lichtempfindliche Schichte zerstört, und selbst wenn man vor dieser Grenze einhält, nehmen die gelben und grünen Farben leicht einen zu hellen, dem Weifsen ähnlichen Ton an. Becquerel hat es darum vortheilhaft gefunden, die Platten mehrere Tage lang auf einer Temperatur von 30° bis 35° zu erhalten. Nach 8- bis 10tägiger Erwärmung wurden die Platten zur Aufnahme der farbigen Bilder der *camera obscura* vorzüglich geeignet. Worin eigentlich die Aenderung der empfindlichen Schichte durch Erwärmung bestehe, giebt der genannte Physiker nicht an; dagegen bemerkt er, dafs die nach gewöhnlicher Weise jodirten Daguerre'schen Platten durch eine 24stündige derartige Erwärmung aus Goldgelb in Weifs verändert werden.

Wie bereits in einer früheren Mittheilung angeführt wurde, kann der Effect der Erwärmung durch eine Bestrahlung der Chlorsilberplatte mit dem zwischen den Linien A und B gelegenen rothen Lichte ersetzt werden. Man läfst durch eine Combination eines rothen mit Kupferoxyd und eines blauen mit Kobaltoxyd gefärbten Glases das Sonnenlicht 1 bis 2 Stunden, oder das diffuse Tageslicht 1 bis 2 Tage lang auf die Platte fallen. Sie wird dann dunkelviolett oder schwarz, stellt das weifse Licht als Weifs dar, wenn auch nicht in gleicher Intensität, wie bei vorhergegangener Erhitzung, und die Farben treten klar aus dem dunkeln Grunde hervor.

Bei Einwirkung eines durch Prismen von Schwefelkohlenstoff oder einem Flintglas erzeugten und durch eine achromatische Linse von 30 Centimeter Brennweite auf 80^{mm} Länge und 12 bis 15^{mm} Höhe concentrirten Spectrums treten auf vorher nicht erhitzten Platten zuerst die grünen und gelben, dann die orangenen und rothen, also die hellsten Strahlen hervor. Während sich zuletzt Blau und Vio-

lett entwickeln, nehmen die andern Farben mehr Lebhaftigkeit an, mit Ausnahme des Roth zwischen A und B, welches schnell in dunkles Violett übergeht. Hierauf stellt sich im Grün und Gelb ein grauer Ton ein, welcher sich allmälig über das ganze Spectrum verbreitet und dasselbe durch vollständige Zersetzung des Chlorsilbers in einen einfarbigen Streif verwandelt. Ueber das sichtbare Violett hinaus erstreckt sich die Wirkung nicht, wenn die Chlorsilberschichte rasch dargestellt wurde.

Auf vorher erhitzten Platten dunkelt das äufserste Roth nicht so stark, und das Weifs tritt als solches und nicht als Grau auf. Auf vorgängig roth bestrahlten Platten erhalten sich Orange, Gelb und Grün ungleich besser und lebhafter, während Blau und Violett einerseits und Roth andererseits hervorkommen; allein das Roth zwischen A und B wird überhaupt zu dunkel, wenn man auch durch Einschaltung eines Schirmes aus einer schwachen Lösung von schwefels. Kupferoxyd diesen Effect der rothen Bestrahlung etwas mildern kann.

Theorie photographischer Processe.

Um die Frage zu entscheiden, ob bei dem neueren photographischen Verfahren von Nièpce de St. Victor, bei welchem ein Firnifs aus 2 Theilen Asphalt, 90 Theilen Benzol und 10 Theilen Citronenöl angewendet wird und welches als eine Vervollkommnung der ältesten, von Nicephore Nièpce angegebenen photographischen Methode anzusehen ist, das Licht allein, oder nur in Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft wirke, hat Chevreul (1) in Verbindung mit Nièpce de St. Victor den folgenden Versuch angestellt. Zwei silberplattirte Kupferplatten wurden im Dunkeln mit dem Firnifs überzogen und dann unter zwei ganz gleichen Glasglocken mit zwei gleichen photographischen Albuminbildern bedeckt. Die eine Glasglocke stand auf dem Teller der Luftpumpe, und erst nachdem die Luft

(1) Compt. rend. XXXIX, 891; Instit. 1854, 306; Dingl. pol. J. CXXXIV, 297.

möglichst vollkommen ausgepumpt war, wurde die Lichtwirkung auf beide Platten in gleicher Weise zugelassen. Es entwickelte sich nur auf derjenigen Platte ein Bild, welche mit Luft umgeben war. Ob der Sauerstoff in diesem Falle einfach absorbirt, oder ob Wasser und Kohlensäure gebildet werde, ist noch unentschieden geblieben. — In einer späteren Mittheilung deutet Chevreul (1) auf die Vervollkommnungen hin, welche die Methode von Nièpce noch erhalten müfse.

Heliographische Gravirung.

Das im vorjährigen Berichte (2) erwähnte Verfahren heliographischer Gravirung auf Stahl- und Glasplatten ist von Nièpce de St. Victor (3) vervollkommnet worden. Derselbe combinirte den hauptsächlich aus gelöstem Asphalt *(bitume de Judée)* bestehenden Firnifs mit einer grofsen Zahl flüchtiger organischer Oele, um diejenige Verbindung herauszufinden, welche sich in vollkommen ebenmäfsiger Schichte auftragen läfst, die gröfste Lichtempfindlichkeit besitzt und dem nach Einwirkung des Lichtes anzuwendenden Aetzmittel das gehörige Mafs von Widerstand entgegensetzt. Er theilt eine grofse Liste flüchtiger Oele mit, eingetheilt in solche, welche den Aether und solche, welche das Benzol trüben, und verbreitet sich über die Wirkung von Mischungen dieser Oele auf die beiden genannten Flüssigkeiten. Für den heliographischen Firnifs giebt er dem flüchtigen Oele aus Citronenschalen den Vorzug, so dafs jener die folgende Zusammensetzung erhält :

Benzol	90 Gramm
Flüchtiges Oel der Citronenschalen	10 »
Reiner Asphalt	2 »

Dieser Firnifs ist flüssiger, als der früher empfohlene; er läfst sich, was die Empfindlichkeit bedeutend erhöht, in sehr dünner gleichförmiger Schichte auftragen und trocknet

(1) Compt. rend. XXXIX, 614; Dingl. pol. J. CXXXIV, 302. — (2) Jahresber. f. 1853, 238. — (3) Compt. rend. XXXIX, 618; Dingl. pol. J. CXXXIV, 302; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 225.

Heliographische Gravirung.

leichter. Namentlich, wenn er vorher einige Stunden lang (doch keinenfalls mehr als 10 bis 12 Stunden) der Luft und dem Sonnenlichte ausgesetzt war, ist er so empfindlich, dafs die zartesten Schattirungen sich auf ihm abzeichnen.

Den einzigen Mangel, dafs nämlich dieser Firnifs den Aetzmitteln nicht immer hinreichenden Widerstand bietet, hat Nièpce dadurch gehoben, dafs er die Platte zwischen der Lichtwirkung und dem Aetzen in einem geschlossenen Kasten, ähnlich dem Daguerre'schen Quecksilberkasten, den Dämpfen gewisser Oele aussetzt. Da Vorsicht nöthig ist und namentlich eine Temperatur von 70° bis 80° nicht überschritten werden darf, wenn sich die Firnifsschichte nicht im Uebermafs der Oeldämpfe lösen soll, so empfiehlt Nièpce, eine leichte Dampfentwickelung hervorzurufen, die Platte derselben dann 2 bis 3 Minuten lang ausgesetzt zu lassen, dann wieder zu erwärmen u. s. f. Bergamotöl soll zu diesen »Bedampfungen« am brauchbarsten sein. — Die beschriebene Methode giebt zwar so empfindliche Platten, dafs photographische Bilder von Glas oder Papier auf eine Stahlplatte mit kurzer Lichtwirkung übertragen werden können; für ein directes Operiren in der dunkeln Kammer aber dürfte die Schichte immer noch empfindlicher sein.

Ein Zusatz von Caoutchuk, welches vorher in Terpentinöl gelöst wurde, machte den Firnifs auch ohne vorausgegangene Bedampfung für das Aetzmittel völlig undurchdringlich. Diese Mischung ist namentlich anwendbar für heliographische Gravirung auf Glas, wobei Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure, oder, wenn man tiefer ätzen will, flüssige Fluorwasserstoffsäure angewendet wird. Es giebt farbige Gläser, bei welchen die Farbe nur auf einer Seite in dünner Schichte aufgetragen ist. Wenn man diese nach der angegebenen Methode ätzt, erhält man helle Bilder auf farbigem Grunde.

Nicklès (1) beschreibt folgende von Baldus ange-

(1) Sill. Am. J. [2] XVIII, 390; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 227.

gebene Methode heliographischer Gravirung : Es wird ein positives photographisches Bild auf eine mit Steinöl überzogene Kupferplatte gelegt. Nachdem die Sonne eine Viertelstunde eingewirkt hat, lassen sich mit einem Lösungsmittel nur die vom Lichte nicht betroffenen Theile der Harzschichte wegwaschen. Das so auf der Kupferplatte dargestellte, sehr zart gezeichnete negative Bild erhält durch zweitägiges Einwirken des diffusen Tageslichtes noch mehr Festigkeit. Die Platte wird hierauf in Verbindung mit einer galvanischen Batterie in ein Bad von Kupfervitriol gesenkt Bildet sie den negativen Pol, so setzt sich das Kupfer auf die nicht mehr mit einer Harzschichte bedeckten Stellen ab; bildet sie den positiven Pol, so wird Kupfer an diesen Stellen weggenommen; so dafs man im ersten Falle Abdrücke nach Art der Holzschnitte, im letzten Falle wie von gravirten Kupferplatten machen kann. Heliographische Gravirung.

Lemercier, Lerebours, Barreswil und Davanne (1) haben ihr im vorjährigen Berichte (2) schon erwähntes Verfahren, Lichtbilder auf lithographischem Stein darzustellen, ausführlicher beschrieben.

Nicklès (3) hat neue Beobachtungen über hufeisenförmige Electromagnete mitgetheilt, wonach ihre Tragkraft von dem Abstande der beiden parallelen Schenkel nicht ganz unabhängig ist. Um hierüber ganz sicher entscheiden zu können, hatte er die Einrichtung getroffen, dafs beide Schenkel über ihren Drahtgewinden eine Biegung erhielten, und dafs der eine beweglich war, so dafs er den andern bis zur Berührung genähert werden konnte. Für gleiche Stromstärke, Zahl und Anordnung der Windungen zeigte sich nun beim Abrücken des einen Schenkels vom andern eine Magnetismus. Electromagnete.

(1) Dingl. pol. J. CXXXII, 65 und J. pharm. [3] XXV, 301. — (2) Jahresber. f. 1853, 241. — (3) Compt. rend. XXXIX, 635; Instit. 1854, 341.

Electromagnete. allmälige Zunahme der Tragkraft, bis zu einer gewissen, von der magnetisirenden Kraft selbst abhängigen und mit dieser sich erweiternden Grenze. Ueber diese Grenze hinaus schien dann keine Veränderung weiter einzutreten. Die von diesem Resultate abweichenden Angaben Dubs' (1) erklärt Nicklès dadurch, dafs ersterer seine Versuche nicht genug ausgedehnt habe. — Zum Zwecke seiner Untersuchungen über magnetische Adhärenz (2) hatte Nicklès schon früher eine besondere Form von Electromagneten construirt, welche er *circuläre* nennt. Sie bestehen im Wesentlichen aus einem cylindrischen Stücke Eisen, dessen Endflächen sich zu kreisförmigen Scheiben erweitern. In dem Raume zwischen beiden Scheiben liegen die Windungen von isolirtem Kupferdraht, durch welche der Strom geht. Ruhen beide Scheiben auf einem Eisenstabe, so bilden sie damit einen geschlossenen Electromagnet, mit welchen Punkten ihrer Umfangsfläche sie den Stab berühren mögen. Seine Versuche über magnetische Adhärenz hat Nicklès (3) jetzt fortgesetzt und insbesondere sich mit Abänderungen besehäftigt, welche bei den circulären Electromagneten zu treffen sind, damit sie während des Rollens über Eisenschienen an diesen möglichst stark haften.

Eine Notiz von Du Moncel (4) über die Anwendung electrisch-magnetisirter Magnetanker enthält nichts Bemerkenswerthes.

Koosen (5) und Marié-Davy haben electromagnetische Maschinen beschrieben. Ueber ein Modell, welches der letztere vorzeigte, hat Becquerel (6) günstig berichtet, und auf seinen Antrag wurden dem Erfinder von Seiten der Pariser Academie die nöthigen Geldmittel bewilligt, um nach denselben Grundsätzen eine Maschine von wenigstens 1 Pferdekraft ausführen zu lassen.

(1) Jahresber. f. 1853, 248. — (2) Jahresber. f. 1853, 248. — (3) Compt. rend. XXXVIII, 266. 397; Instit. 1854, 73; Arch. ph. nat. XXV, 382. — (4) Compt. rend. XXXIX, 854; Instit. 1854, 378. — (5) Pogg. Ann. XCI, 552. — (6) Compt. rend. XXXVIII, 853; Instit. 1854, 174; Phil. Mag. [4] VII, 489.

Hohle Electromagnete.

Petrina (1) hat die auch schon von andern Physikern gemachte Beobachtung bestätigt, dafs hohle Eisencylinder durch Drahtspiralen, die sich im Inneren derselben befinden, so dafs also das Eisen den magnetisirenden Strom umgiebt, selbst unter Anwendung sehr starker Ströme nur äufserst wenig magnetisch gemacht werden können. Dieser Erscheinung, welche von den früheren Beobachtern (2) in befriedigender Weise nicht erklärt worden war, liegt nach Petrina's Ansicht und Erfahrung nachfolgende Ursache zu Grunde. Von der inneren Fläche der Spirale gehen, und zwar nach auswärts, magnetische Kraftlinien aus, die unmittelbar am Rande einer einfachen Spirale kreisförmig sind, etwas weiter vom Rande in Ellipsen, und noch weiter davon in Hyperbeln überzugehen scheinen. Alle diese Kraftlinien gehen von dem inneren Rande der Spirale aus, weswegen auch hier die gröfste magnetische Kraft ihren Sitz hat. Diese magnetischen Kraftlinien sind es, die den Eisencylinder, wenn er die Spirale umgiebt, im entgegengesetzten Sinne magnetisiren, als es durch die äufsere Oberfläche der Spirale geschieht. Der Cylinder wird daher nur durch die Differenz beider Einwirkungen magnetisch. Das Enstehen dieser magnetischen Curven findet seinen Grund in der gegenseitigen Abstofsung der magnetischen Zustände der Stromtheilchen an der inneren Oberfläche einer solchen Spirale. — Diese Erläuterungen, welche wir für nöthig gehalten haben wörtlich aus der Originalabhandlung auszuziehen, lassen in Beziehung auf Klarheit einiges zu wünschen; doch glauben wir den wahren Sinn derselben in Folgendem getroffen zu haben. Ein magnetisches Theilchen im Inneren der Spirale wird durch alle Stromelemente nach einerlei Richtung getrieben. Befindet sich dasselbe Theilchen aufserhalb der Spirale, so denke man sich durch dasselbe eine gerade Linie winkelrecht gegen die Axe der Spirale gezogen. Eine Ebene normal gegen diese Linie, der Axe entlang

(1) Wien. Acad. Ber. XIII, 333. — (2) Dove, Repert. d. Phys. I, 278.

gelegt, wird die Spirale in zwei gleiche Hälften theilen, deren Einwirkungen auf das betrachtete magnetische Theilchen einander gerade entgegengesetzt sind. Die magnetische Entwicklung eines hohlen Eisencylinders durch eine im Inneren angebrachte Spirale entspricht folglich dem Unterschiede zweier Wirkungen. Hierzu kommt dann noch hinsichtlich der Wirkung in die Ferne, dafs die Richtung der magnetischen Kraft der magnetisirenden Spirale derjenigen des magnetisch gewordenen Cylinders, wenn er die Spirale umgiebt, entgegengesetzt ist.

Erdmagnetismus.

Secchi (1) hat über die Veränderungen im Stande der Declinationsnadel zu Rom seit 200 Jahren folgende Mittheilungen gemacht :

Jahr	Declination
1640	2°45′ westlich
1670	2°30′ „
1762	16° 0′ „
1811	17° 8′ „
1853	14° 3′55″ „

Nach einer ähnlichen Zusammenstellung von Beobachtungen der Declination auf St. Helena, welche Sabine (2) mitgetheilt hat, war dort die Nadel von dem Stande — 7°13′, welchen sie 1610 angenommen hatte, in regelmäfsigem westlichem Fortschreiten bis zum Jahre 1846 auf den Stand + 23°11′ gekommen. Das mittlere jährliche Fortschreiten während dieses Zeitraumes von 236 Jahren betrug demnach 8′,05. Aus achtjährigen Beobachtungen auf der gegenwärtig zu St. Helena errichteten magnetischen Station ergiebt sich 7′,93 als jährliche Zunahme der westlichen Ablenkung.

Hansteen (3) hat, gestützt auf die bisherigen Beobachtungen der Inclination, den Gang der jährlichen Abnahme derselben in Europa, so wie das Minimum und den Zeitpunkt seines Eintrittes berechnet. Das Minimum

(1) Instit. 1854, 221; Arch. ph. nat. XXVI, 266. — (2) London R. Soc. Proceed. VII, 67; Instit. 1854, 388; Phil. Mag. [4] VIII, 189. — (3) Instit. 1854, 24; Petersb. Acad. Bull. XII, 246.

der Inclination müfste hiernach in Asien und im östlichen Rufsland, selbst in Petersburg bereits eingetreten sein; Stockholm und Christiania in einigen Jahren, später Kopenhagen, Göttingen erst in 100 Jahren, Berlin und Paris aber erst im letzten Drittel des nächsten Jahrhunderts erreichen. Diese Berechnungen haben sich nach schriftlichen Mittheilungen von Kupffer an Quetelet (1) für das nördliche Asien und östliche Rufsland bereits bestätigt. Erdmagnetismus.

Sabine (2) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs eine deutlich ausgeprägte tägliche Periode in der Einwirkung des Mondes auf die Magnetnadel, ähnlicher Art, wie sie zuerst von Kreil aus magnetischen Beobachtungen zu Mailand und Prag gefolgert worden ist, auch aus den Beobachtungen auf den drei Stationen: Toronto, St. Helena und Hobarton hervorgeht, wenn man zu diesem Zwecke in ähnlicher Weise wie Kreil verführt. Um nämlich den Einflufs des Mondes deutlich hervortreten zu lassen, ist es nöthig, die Stunden nach Mondeszeit anstatt nach Sonnenzeit zu zählen, weil zwischen je zweien Durchgängen des Mondes durch die Mittagslinie 24 Stunden 40 Minuten verfliefsen. Wenn man mit Rücksicht hierauf die während einer Anzahl Jahre gemachten täglichen magnetischen Beobachtungen, annähernd auf die 24 Mondes-Stunden vertheilt, d. h. auf 0^h, wenn der Mond den oberen Meridian durchschneidet, und auf 12^h, wenn er im unteren Meridian steht, auf 6^h und 18^h, wenn er je um 90° vom Meridian absteht, und in der Weise fort; so ergiebt sich, dafs die Nadel einem regelmäfsigen, periodischen Wechsel im Laufe eines Mondstages unterworfen ist.

Es treten zwei Zeitpunkte des Maximums der Abweichung gegen Osten und eben so zwei des Maximums der Abweichung gegen Westen auf, welche zwischen zwei aufeinander folgenden Durchgängen des Mondes durch den oberen Meridian des Beobachtungsortes stattfinden.

(1) Instit. 1854, 301. — (2) Arch. ph. nat. XXVIII, 47; im Ausz. Compt. rend. XXXIX, 687; Instit. 1854, 78.

Erdmagnetismus.

Den schon von Sabine (1) ausgesprochenen Gedanken eines directen Einflusses der Sonne auf die Magnetnadel hat Secchi (2) weiter verfolgt und insbesondere auch für die vom Aequator entfernteren Gegenden nachzuweisen gesucht. Hiernach wären die täglichen Schwankungen sowohl im Sinne der horizontalen und verticalen magnetischen Richtung, wie in der Gröfse der absoluten magnetischen Kraft, viel weniger, als man bisher glaubte, von den meteorologischen Einflüssen, sondern wesentlich von einem directen magnetischen Einflusse der Sonne und ihrer Lage zu dem magnetischen Meridian des Beobachtungsortes abhängig.

Auch Kreil (3) hat aus der Vergleichung seiner Beobachtungen über die Variationen der Declination und horizontalen Intensität mit den gleichzeitig eingetretenen meteorologischen Verhältnissen, insbesondere der Heiterkeit der Luft und der Richtung des Windes, die Ueberzeugung geschöpft, dafs zwischen beiden Klassen von Erscheinungen ein innerer Zusammenhang, wie zwischen Ursache und Wirkung, nicht stattfindet.

Derselbe Forscher hat bemerkt, dafs die Epochen, an denen die Declination am raschesten abnimmt, sehr nahe mit jenen zusammenfallen, an welchen die Störungskräfte ihre gröfste Thätigkeit entwickeln. Er spricht demnach die Vermuthung aus, dafs die Störungen keine spurlos vorübergehende Erscheinung sind, sondern eine nachhaltige Wirkung ausüben, welche in einer Verkleinerung der Declination besteht, dafs sie daher in demselben Sinne wirken, wie die Kräfte, welche die seculäre Abnahme hervorbingen.

Circularpolarisation durch Magnetismus.

Verdet (4) hat sich die Aufgabe gestellt, zu erforschen, in welcher quantitativen Beziehung die in isotropen Mitteln

(1) Phil. Mag. [4] VIII, 146; Instit. 1854, 391. — (2) Arch. ph. nat. XXVII, 192; XXVIII, 18; Instit. 1854, 359. — (3) Wien. Acad. Ber. XII, 847. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLI, 370; im Ausz. Compt. rend. XXXVIII, 613; Instit. 1854, 115; Arch. ph. nat. XXV, 368; Pogg. Ann. XCII, 481; ferner Ann. ch. phys. [3] XLIII, 37; im Ausz. Compt. rend. XXXIX, 548; Instit. 1854, 331; Arch. ph. nat. XXVII, 241.

durch den Magnetismus hervorgerufene Circularpolarisation zu der erzeugenden magnetischen Kraft steht. Circularpolarisation durch Magnetismus.

In dem Eingang seiner Abhandlung giebt er eine sehr vollständige Uebersicht über Alles auf diesem Felde Geleistete, von der ersten Mittheilung des Entdeckers, Faraday (1), an die Londoner Academie (27. Nov. 1845) und an die französische Academie (19. Januar 1846), bis auf den heutigen Tag. Aufser der ersten übrigens nur bestätigenden Versuche Pouillet's (2), Böttger's (3) und E. Becquerel's (4), (welcher letztere sich zudem überzeugte, dafs magnetische Dispersion der Polarisationsebenen nahezu dem nämlichen Gesetze folgt, wie im Quarz und Zucker), aufser endlich der Beschreibung des Ruhmkorff'schen Apparates (5), ist aller Arbeiten über den beregten Gegenstand in diesen Berichten (6) gedacht worden, und es bliebe nur noch zu erwähnen, dafs aufser der Theorie Airy's (7) noch mathematische Entwicklungen von Codazza (8) und theoretische Gesichtspunkte über die magnetische Circularpolarisation von de la Rive (9) gegeben worden sind.

Um die Abhängigkeit der Drehung der Polarisationsebene von der einwirkenden Magnetkraft unzweideutig zu erkennen, dürfen die verschiedenen Theile des optisch wirksamen Mittels nicht ungleichen magnetischen Kräften ausgesetzt sein, und darum galt es Verdet vor Allem, ein magnetisches Feld von überall gleicher Intensität darzustellen. Diefs gelang mittelst eines Ruhmkorff'schen Apparates, dessen mit ebenen Polflächen versehene Eisenkerne 200 Millimeter lang und 75 Millimeter dick waren. Jeder

(1) Philosophical Transactions, 1846; daraus übersetzt Ann. ch. phys. [3] XVII, 359. — (2) Compt. rend. XXII, 135. — (3) Pogg. Ann. LXVII, 290 u. 350. — (4) Ann. ch. phys. [3] XVII, 437. — (5) Ann. ch. phys. [3] XVIII, 318. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 245; f. 1849, 178; f. 1850, 212; f. 1851, 239; f. 1853, 257. — (7) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 248. — (8) Giornale dell J. R. Instituto Lombardo, IV (1853). — (9) Traité de l'électricité, I, 553.

Circularpolarisation durch Magnetismus.

war, mit etwa 250 Meter Kupferdraht von 2,5 Millimeter Dicke umwunden und der Abstand der Polflächen konnte zwischen 50 und 90 Millimeter variirten. Je kleiner dieser Abstand war, desto gröfser war die magnetische Kraft des Feldes; aber bei einer bestimmten Stellung, wenn man die Stellen in unmittelbarer Nähe der Polflächen ausnimmt, war die Magnetkraft an allen Punkten gleich, wie Verdet durch sorgfältige Messungen nachwies.

Die Messung der Magnetkraft in jedem einzelnen Falle geschah mittelst einer Spirale, welche aus 23 Meter Kupferdraht von $0^{mm},5$ Dicke zu 12 Millimeter innerem, 28 Millimeter äufserem Durchmesser und 15 Millimeter Länge gewunden war. Sie wurde auf einem kupfernen Gestelle in horizontaler Lage so in die Mitte des Magnetfeldes geschoben, dafs die Axe des Ruhmkorff'schen Apparates durch ihren Mittelpunkt ging, und während die Enden des Drahtes mit einem in hinreichender Entfernung aufgestellten Galvanometer in Verbindung standen, wurde die Spirale rasch so gedreht, dafs ihre Axe mit derjenigen der Eisenkerne zusammenfiel. Nach bekannten Inductionsgesetzen ist die ganze während der Bewegung durch einen Querschnitt gehende Electricitätsmenge der inducirenden Magnetkraft proportional. Das Galvanometer war nach Weber's System mit Spiegel und Fernrohr versehen und unterschied sich von anderen derartigen Instrumenten nur dadurch, dafs der Magnetstab hohl war. Diefs befördert den Einflufs der Dämpfung auf Abkürzung der Schwingungszeit ungemein, ohne der magnetischen Kraft des Stabes merklich zu schaden. Die Inductionsspirale war an dem nämlichen Gestelle unmittelbar unter den optisch wirksamen Körpern angebracht, so dafs durch eine einfache Verschiebung auf- oder abwärts beide Apparate kurz nach einander in den Mittelpunkt des Feldes gebracht werden konnten, und die optischen Messungen und magnetischen Intensitätsbestimmungen unmittelbar einander folgen konnten.

Die optischen Messungen wurden nach bekannten Methoden mit einem polarisirenden Nikol und einem analysirenden Prisma ausgeführt, dessen Nonius noch Minuten an der zugehörigen Kreistheilung abzulesen gestattete. Verdet wandte sowohl homogenes blaues Licht an, welches eine Lösung von Kupfervitriol in kohlens. Ammoniak gab, wobei er die Verdunkelung des Feldes herstellte, als auch weifses Licht, wobei er den empfindlichen Farbenton beobachtete. Die letzteren Messungen gaben schärfere Resultate. Circularpolarisation durch Magnetismus.

Sämmtliche mit zwei Arten von schwerem Glase (40^{mm} und 37^{mm} lang), mit Flintglas ($43^{mm},3$ lang) und zwei Säulen von Schwefelkohlenstoff (44^{mm} und 31^{mm} lang) angestellte Versuche führten zu dem Schlusse, dafs *die Drehung der Schwingungsebene des Lichtes der magnetischen Kraft proportional* ist. Da dieser Satz sich eben so wohl bewährte, wenn die magnetische Kraft durch Aenderung der Stromstärke, als wenn sie durch Vergröfserung oder Verkleinerung des Abstandes der Polflächen modificirt wurde, da aber das Gesetz der Abnahme der magnetischen Wirkung mit wachsender Entfernung hinreichend festgestellt ist, so glaubt Verdet sich zur folgenden Fassung des Gesetzes der hierher gehörigen Erscheinungen berechtigt: Die Rotationskraft, welche durch einen magnetischen Mittelpunkt in einer unendlich dünnen Schichte eines isotropen Mittels hervorgerufen wird, ändert sich proportional der magnetischen Wirkung, d. h. in geradem Verhältnifs der in jenem Mittelpunkt wohnenden Magnetkraft und im umgekehrten Verhältnifs des Quadrates der Entfernung.

Bertin (1) hatte gefunden, dafs die Rotationskraft in geometrischem Verhältnisse abnahm, wenn der Abstand des optisch wirksamen Körpers von dem Pole in arithmetischem Verhältnisse vergröfsert wurde. Verdet bemerkt, dafs hierbei die eigentlich wirksame magnetische Kraft ganz

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 246.

unbekannt geblieben sei und man darum in Bertin's Resultat keinen Widerspruch mit obigem Satze erblicken dürfe. Er weist in der That durch mehrere Versuchsreihen nach, dafs unter den Umständen, unter welchen Bertin experimentirte, die magnetische Kraft in geometrischem Verhältnisse abnehmen mufste, wenn der Abstand in arithmetischem Verhältnisse zunahm; er zeigt aber auch, dafs der Exponent der Abnahme sich mit der Beschaffenheit der Eisenkerne, der Anker und Polflächen ändere.

Paramagnetisches und diamagnetisches Verhalten der Körper.

Plücker (1) geht bei der Ableitung einer auf jede Art magnetischer Induction anwendbaren Formel davon aus, dafs die Intensität des inducirten Magnetismus der Intensität der inducirenden Kraft M proportional, also gleich λ M zu setzen sei, wo λ der *Inductionscoëfficient* heifst. Die resultirende Anziehung oder Abstofsung ist dann λM^2, also dem Quadrat der Stärke des inducirenden Magneten proportional.

Wenn man den Inductionscoëfficienten λ' irgend einer Substanz, z. B. des Eisens, zur Vergleichungsgröfse wählte, so liefse sich der Begriff des *specifischen Magnetismus* $\left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)$ gerade so aufstellen, wie der des specifischen Gewichtes, und diese Gröfse liefse sich durch Vergleichung der Anziehung zweier gleichen Massetheilchen

$$M^2 \lambda\, dm \qquad M^2 \lambda'\, dm$$

unter dem Einflufs der nämlichen inducirenden Kraft finden. Diesem steht entgegen, dafs der Quotient $\left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)$ mit der Gröfse der inducirenden Kraft selbst veränderlich ist, indem der Widerstand, welcher sich der Induction entgegensetzt, mit der Gröfse dieser Kraft bei verschiedenen Substanzen nicht in gleichem Verhältnisse wächst. Indem Plücker diesen Widerstand einer höheren Potenz des

(1) Pogg. Ann. XCI, 1; Arch. ph. nat. XXVI, 71; im Ausz. Instit. 1854, 101; Sill. Am. J. [2] XVII, 428.

ohne ihn erregten Magnetismus proportional setzt, gelangt er zu dem Ausdruck Paramagnetisches und diamagnetisches Verhalten der Körper.

$$(M\,\lambda - \mu\, M^n\,\lambda^n)\,dm = M\,\lambda\,(1 - \mu\, M^{n-1}\,\lambda^{n-1})\,dm$$

worin μ den *Widerstandscoëfficienten* bezeichnet. Der genannte Physiker zeigt, dafs n weder = 1, noch = 0 sein könne, dafs es gröfser als 1 sein müsse, wenn, was die Versuche lehren, die Intensität des inducirten Magnetismus langsamer wachsen soll, als die inducirende Kraft. Eine gerade Zahl könne n nicht sein, da bei Umkehrung der Polarität des inducirenden Magneten auch der inducirte Magnetismus ohne Weiteres sein Zeichen wechseln müsse. Darum sei zunächst n = 3 zu nehmen, so dafs folgt:

$$J = \lambda\, M\,(1 - \mu\,\lambda^2\, M^2)\,dm$$

Man könne diese Gleichung, bemerkt Plücker weiter, als die beiden ersten Glieder einer allgemeineren Formel

$$J = K \text{ arc}\left(\tan = \frac{M}{c}\right) dm \qquad (1)$$

ansehen, worin $\lambda = \frac{K}{c}$, $n = \frac{1}{3\,K^2}$ gesetzt, und λ sowohl als K bei paramagnetischen Substanzen positiv, bei diamagnetischen negativ zu nehmen sei.

Die Anziehung A zwischen dem inducirenden Magneten und der inducirten Masse ist:

$$A = M\,K \text{ arc}\left(\tan = \frac{M}{c}\right) dm \qquad (2)$$

Die Beobachtungsmethode Plücker's ist aus früheren Mittheilungen dieses Physikers bekannt. Ein starker Electromagnet wurde durch Grove'sche Elemente in Thätigkeit versetzt und auf die einander genäherten Anker wurden die zu inducirenden Substanzen in dünnwandigen Glaskölbchen so aufgesetzt, dafs sie an zwei Puncten die abgerundeten Endflächen der Anker berührten. Die Kölbchen hingen an dem einen Wagebalken einer Geifsler'schen Glaswage, und es wurden die Gewichte bestimmt, welche nöthig waren, die paramagnetischen Substanzen abzureifsen,

Paramagnetisches und diamagnetisches Verhalten der Körper.

oder die Abstofsung diamagnetischer Substanzen zu verhindern. Als Einheiten nimmt Plücker an: den durch Ein Grove'sches Element im Electromagneten inducirten Magnetismus und die auf die Gewichtseinheit Eisen durch jene Kraft ausgeübte Anziehung, in Grammen ausgedrückt. Die Formeln (1) und (2) können hiernach auch die Gestalt

$$J = K \text{ arc } \left(\tan = \frac{M}{c}\right), \quad A = K\,M \text{ arc } \left(\tan = \frac{M}{c}\right), \text{ oder}$$

$$M = c \tan \frac{J}{K} \qquad M = c \tan \frac{A}{K\,M}.$$

annehmen. Es folgt aus denselben, dafs es einen Sättigungspunct für den Magnetismus giebt, da für $M = \infty$ $J_m = \frac{K\pi}{2} = \frac{\pi}{2\sqrt{3\mu}}$ wird, oder $\mu = \frac{\pi^2}{12\,J_m{}^2}$. Der Sättigungsgrad ist daher allein von der Widerstandsgröfse abhängig und diese bestimmt sich aus jenem. Durch Differenzirung erhält man:

$$\frac{dJ}{dM} = \frac{K}{c} \cos^2 \frac{J}{K}, \text{ also für } M = 0 \text{ und } J = 0, \frac{dJ}{dM} = \frac{K}{c} = \lambda$$

wodurch die Inductionsconstante eine neue Definition erhält. Die Bestimmung der Constanten K und c kann mittelst der Gleichungen

$$\frac{1}{c} = \tan \frac{1}{K} \quad \text{und} \quad \frac{M}{c} = \tan\left(\frac{A}{M} \cdot \frac{1}{K}\right).$$

deren erste für $M = 1$ und $A = 1$ gilt, geschehen. Durch Elimination von c und Uebergehen zu den Logarithmen erhält man zur Bestimmung von K:

$$\log \tan \left(\frac{1}{K}\right) + \log M = \log \tan \left(\frac{A}{M} \cdot \frac{1}{K}\right).$$

Bei seinen experimentellen Bestimmungen nahm Plücker keine Messung der Stromstärke vor, sondern ging von der einfachen zur doppelten, drei- und vierfachen Stromstärke dadurch über, dafs er zuerst Ein Grove'sches Element, dann vier Elemente zu je zwei, hierauf neun zu je drei, und endlich sechzehn zu je vier verband. Aufserdem machte er noch eine Bestimmung mit einer Kette von 16

hintereinander gestellten Elementen, und aus den Wägungen mittelst Eisenoxyd bei Anwendung von 1, 2, 3, 6 hintereinander geordneten Elementen fand er unter Zuhülfenahme des Ohm'schen Gesetzes die Stromstärke bei 16 Elementen 7,43 mal gröfser, als bei Einem Element. Paramagnetisches und diamagnetisches Verhalten der Körper.

Die Verhältnifszahlen für die Anziehungen bei den fünf angeführten Stromstärken ergaben sich, wie folgt :

Stromstärke	1	2	3	4	7,43
Nickel	1	2,40	3,50	4,19	4,90
Kobalt	1	2,65	4,05	5,05	5,98
Eisen	1	2,76	4,39	5,56	6,77
Eisenoxyd . . .	1	3,12	5,42	6,99	8,94
Nickeloxyd . . .	1	3,43	6,20	7,88	10,15
Wismuth	1	3,62	6,91	9,19	12,21
Phosphor	1	3,67	6,73	9,23	12,49
Sauerstoffgas . .	1	3,71	7,17	9,75	12,71
Kobaltoxydhydrat .	1	3,85	7,73	10,17	13,55

Plücker hat, um die durch diese Resultate festgestellten Verhältnisse recht anschaulich zu machen, Curven construirt, deren Ordinaten den Anziehungen, die Abscissen den Stromstärken entsprechen. Wären die im Electromagneten hervorgerufenen magnetischen Kräfte den Stromstärken proportional, so würden die Curven ihre Natur nicht ändern, wenn als Abscissen die inducirenden magnetischen Kräfte angenommen würden. Die Curve für eine Substanz ohne Widerstand wäre eine Parabel, die einer mit Magnetismus gesättigten Substanz eine gerade Linie. In der Wirklichkeit, wo die Kraft des Electromagneten der Stromstärke nicht streng proportional ist, nehmen jene beiden Grenzcurven andere Formen an. Leider können wir auf die Betrachtungen, welche Plücker hierüber anstellt, und aus welchen er noch zwei neue Curvensysteme (das erste die beobachteten Anziehungen als Function der magnetischen Kraft des Electromagneten, das zweite die Intensität des in den Substanzen inducirten Magnetismus als Function jener Kraft vorstellend) ableitet, nicht weiter eingehen, da sie ohne die beigehörigen Anschauungen nicht hinlänglich verständlich sein würden. Uebrigens sind die Resultate der Reduction theilweise in folgender Tabelle enthalten :

Paramagnetisches und diamagnetisches Verhalten der Körper.

Stromstärken		2	3	4	7,43	
Inducirender Magnetismus		2	2,9	3,45	4	∞
Nickel	beobachtet	1,20	1,21	1,22	1,225	
	berechnet	1,156	1,207	1,225	1,239	1,324
Kobalt	beobachtet	1,325	1,41	1,465	1,49	
	berechnet	1,325	1,445	1,49	1,525	1,742
Eisen	beobachtet	1,38	1,51	1,61	1,69	
	berechnet	1,38	1,54	1,59	1,64	1,915
Eisenoxyd	beobachtet	1,575	1,88	2,03	2,23	
	berechnet	1,575	1,85	1,96	2,06	2,647
Nickeloxyd	beobachtet	1,715	2,14	2,28	2,54	
	berechnet	1,715	2,15	2,31	2,46	3,516
Wismuth	beobachtet	1,81	2,39	2,66	3,05	
	berechnet	1,81	2,35	2,60	2,81	4,615
Sauerstoffgas	beobachtet	1,855	2,47	2,82	3,18	
	berechnet	1,855	2,46	2,76	3,015	5,422
Kobaltoxydhydrat	beobachtet	1,925	2,66	2,95	3,39	
	berechnet	1,925	2,64	3,05	3,40	7,826

Die Abweichungen der Beobachtung von der Rechnung finden überwiegend in dem Sinne statt, dafs die beobachtete Anziehung um Weniges gegen die berechnete zurückbleibt. Bewährte sich diefs überall so regelmäfsig, wie beim Eisenoxyd, so würde diefs dafür sprechen, dafs das aufgestellte Gesetz ein wirkliches Naturgesetz wäre, wenn man dasselbe nur von der auf einen körperlichen Punkt ausgeübten Induction verstünde. Denn die Abweichungen müfsten dann für eine endliche Masse gerade in dem obigen Sinne ausfallen.

Die folgende Uebersicht enthält die aus den mitgetheilten Versuchen berechneten magnetischen Constanten :

	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{K}$	λ	μ
Nickel . . .	2,4751	1,1868	2,0855	0,4588
Kobalt . . .	1,2647	0,9017	1,4025	0,27105
Eisen	1,0723	0,8203	1,3074	0,2243
Eisenoxyd . .	0,6745	0,5934	1,1367	0,11738
Nickeloxyd . .	0,4727	0,4468	1,05791	0,06654
Wismuth . .	0,3541	0,3434	1,04048	0,03861
Sauerstoffgas .	0,2981	0,2897	1,02896	0,02799
Kobaltoxydhydrat	0,2035	0,2007	1,00135	0,01383

Berechnet man nun mittelst der vorhergehenden Werthe den specifischen Magnetismus der untersuchten Substanzen für die verschiedenen angewendeten inducirenden

Kräfte und für die Grenzen M = 0 und M = ∞, so ergiebt sich, wenn man immer den Magnetismus des Eisens zu 1000000 annimmt, die folgende Tafel :

Paramagnetisches und diamagnetisches Verhalten der Körper.

Substanzen	Gröfse der inducirenden Kraft						
	0	1	2	2,9	3,45	4	∞
Eisen	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000	1000000
Kobalt	1082500	1009000	968800	946700	945500	938200	917800
Nickel	743100	465800	408500	382200	375700	368400	321900
Kobaltoxydhydrat	1687	2178	3058	3733	4178	4500	7070
Eisenoxyd	660	759	866	911	935	953	1048
Nickeloxyd	193	287	356	400	416	430	455
Wismuth	18,7	23,6	31,0	36,0	38,6	40,5	56,9
Phosphor	13,1	16,5	21,6	25,1	26,9	28,2	39,5

Aus dem ganz gleichen Verhalten der diamagnetischen und paramagnetischen Körper gegen inducirende Kräfte schliefst Plücker, dafs der Vorgang der Induction bei beiden Substanzen der gleiche, und magnetische Polarität bei beiden vorhanden sei. Nur der Sinn der Erregung sei bei den ersteren der entgegengesetzte, wie bei den letzteren. — Der Widerstand, welcher sich der Erregung diamagnetischer Körper entgegenstelle, sei beim Wismuth gröfser gefunden worden, als beim Sauerstoff und Kobaltoxydhydrat, welche beide doch paramagnetischer Natur seien. Es dürfe darum der Unterschied beider Klassen magnetischer Körper nicht darin gesucht werden, dafs der Scheidungswiderstand etwa bei den diamagnetischen Körpern Null sei (1). Die Veränderlichkeit im Verhältnifs der magnetischen Coëfficienten bei verschiedenen Scheidungskräften erkläre die Verschiedenheit der Resultate, welche sich bei verschiedenen Beobachtungen ergeben habe, wo man von der Voraussetzung ausging, dafs jenes Verhältnifs ein festes sei. — Der Wechsel von magnetischer Anziehung und diamagnetischer Abstofsung bei den Gemengen aus den beiden Arten von Körpern erkläre sich genügend aus der Veränderlichkeit des spec. Mag-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 242. Weber scheint eine Annahme in obigem Sinne nicht gemacht zu haben.

Paramagnetisches und diamagnetisches Verhalten der Körper.

netismus. 10 Millionen Theile Wismuth mit 310 Theilen Eisen gemengt heben ihre Wirkung gegenseitig auf bei einem Strome von der doppelten Kraft eines Grove'schen Elementes. Bei schwächerer Stromkraft mufs Anziehung, bei stärkerer mufs Abstofsung eintreten. — Endlich ist Plücker der Ansicht, dafs gerade diejenigen Substanzen, welche der Magnetisirung einen geringeren Widerstand entgegensetzen, den einmal angenommenen Magnetismus leichter festhalten. Reines Nickel behalte z. B. keinen Magnetismus zurück, Kobaltoxydhydrat dagegen thue es; desgleichen Sauerstoffgas. Offenbar weicht diese Vorstellung von den seither üblichen ab, und der genannte Physiker verspricht eine besondere Mittheilung über das Wesen der Coërcitivkraft.

Feilitzsch (1) hat, gegenüber den Untersuchungen Weber's über den Diamagnetismus und der gemeinsamen Theorie, welche dieser Physiker für die paramagnetischen und diamagnetischen Erscheinungen aufgestellt hat (2), bei seiner in einem früheren Berichte (3) mitgetheilten Ansicht beharren zu müssen geglaubt. Der Kern dieser Ansicht besteht darin, dafs die beiden Arten magnetischer Erregung nicht polar entgegengesetzt erfolgen, und die äufserlich offenbar entgegengesetzte Wirkungsweise auf einer ungleichartigen Vertheilung des erregten Magnetismus in den von Feilitzsch aufgestellten drei Classen von Körpern beruhe. In den eisenmagnetischen Körpern sei das magnetische Moment in der Mitte der Längsaxe, in den diamagnetischen und sauerstoffmagnetischen gegen die Enden hin am Gröfsten. Nach der Richtung des Querschnittes aber sei bei den eisenmagnetischen Körpern der Magnetismus in der Axe selbst Null, an der Oberfläche und in geringem Abstand von derselben aber von gleicher Gröfse. In den diamagnetischen nehme das Moment von

(1) Pogg. Ann. XCII, 366 u. 536. — (2) Jahresber. f. 1852, 234 u. f. — (3) Jahresber. f. 1851, 242 f. und 1852, 251 f.

der Peripherie aus zwar auch ab, ohne aber in der Axe selbst Null zu werden. In den sauerstoffmagnetischen Substanzen endlich habe das magnetische Moment über den ganzen Querschnitt gleichen Werth.

Paramagnetisches und diamagnetisches Verhalten der Körper.

Feilitzsch hat zwar die Weber'schen Versuche wiederholt und bestätigt gefunden. Er glaubt aber, dafs dieselben eine andere Auslegung zulassen, insofern nicht alle Möglichkeit von in der ganzen Masse inducirten und darum den inducirenden nothwendig entgegengesetzten Strömen ausgeschlossen gewesen sei. Er hält es ferner, wenn die Resultate jener Versuche seine Theorie widerlegen sollten, für unbedingt nöthig, dafs man stärkere erregende Kräfte auf die Mitte der Längsausdehnung des Wismuths wirken lasse, als auf die Enden. Ein Bündel feiner, mit Seide umsponnener Wismuthstäbchen würde nach Feilitzsch's Ansicht andere Resultate gegeben haben, als ein solider Wismuthstab. Indessen war es ihm unmöglich, ein solches darzustellen. Als Feilitzsch anstatt des Wismuthstabes Stäbe von ebenfalls stark diamagnetischem Faraday'schem schwerem Glas, oder von Wachs anwendete, Substanzen, welche ihrer isolirenden Eigenschaft wegen in der Masse inducirte Ströme nicht zulassen, so fand er unter gleichen Umständen, wie in den Weber'schen Versuchen, keine Spur jener Wirkungen, die das Wismuth gezeigt hatte.

Feilitzsch änderte den Inductionsapparat so ab, dafs die Mitte des Wismuthstabes von ungleich mehr Windungen umgeben war, als die Enden desselben, dafs also auf die Mitte eine stärker zersetzende Kraft wirkte. Die hier unvermeidlichen Inductionsstöfse eliminirte er durch die Versuchsmethode, und glaubt zu dem zuverlässigen Resultat gelangt zu sein, dafs ein Wismuthstab unter dem Einflufs inducirender Kräfte zwar eine weit schwächere, aber doch gleich gerichtete Polarität annehme, wie das Eisen; immer vorausgesetzt, dafs die inducirende Kraft in der Mitte gröfser sei, als an den Enden des Stabes. Wir können die

Paramagnetisches und diamagnetisches Verhalten der Körper.

Ansicht nicht unterdrücken, dafs die Versuchsresultate, welche Feilitzsch mittheilt, eine gröfsere Uebereinstimmung und Sicherheit zeigen müfsten, um gegen die mit so grofser Sorgfalt angestellten Beobachtungen Weber's beweisend zu sein. Auch die folgenden Versuche, welche Feilitzsch mit Stäbchen aus weifsem Wachs, Schwefel, Knochen, Wismuth, Neusilber, Zink, Platin und Siegellack unter dem compensirenden Einflufs einer electromagnetischen Spirale, in deren Innerem die Stäbchen schwebten, und zweier rechtwinkelig gegen die Axe der Spirale gestellten Magnete anstellte und welche ihm seine Schlüsse auf gleichartige Polarität der para- und diamagnetischen Körper zu bestätigen schienen, enthalten noch zu viel Schwankendes, als dafs wir hier auf die nähere Erörterung dieser Argumente eingehen sollten.

Seine Ansicht über die Wirkungsweise eisenmagnetischer und diamagnetischer Querschnitte suchte Feilitzsch durch die Beobachtung der gegenseitigen Wirkung einer flachen Drahtspirale und einer an der Wage horizontal aufgehangenen Eisenplatte, oder auch dieser gegen eine zweite Eisenplatte, während beide unter dem Einflufs des Stromes der Spirale standen, endlich durch das ähnliche Verhalten von Wismuthplatten, welche an einer Drehwage aufgehangen waren, zu bekräftigen. Es scheint indessen, als ob auf das Verhalten der Eisenplatten von Feilitzsch nicht erwogene störende Ursachen eingewirkt hätten, und die Erscheinungen an den Wismuthplatten boten vollends Nichts, was nicht mit der Ansicht Weber's verträglich wäre.

Auf die ausführlichen Erörterungen, mittelst welcher Feilitzsch alle seither beobachteten Erscheinungen des Diamagnetismus mit vielem Scharfsinn mit seinen theoretischen Ansichten in Einklang bringt, gehen wir erst dann näher ein, wenn diese Theorie durch unzweideutige Fundamentalversuche eine sichere Stütze gewonnen haben wird. Jene Erörterungen beziehen sich auf den schwächenden

Paramagnetisches und diamagnetisches Verhalten der Körper.

Einflufs der Temperaturerhöhung, auf die magnetische Kraft, auf die rasche Abnahme der Anziehung beim Uebergang von unmittelbarer Berührung zu kleinem Abstand, die grofse Verschiedenheit der magnetischen und diamagnetischen Kraftintensität an sich, die Erscheinungen der magnetischen Krystallkraft, die Thatsache, dafs magnetische Körper im Allgemeinen eher den Sättigungspunct erreichen, als diamagnetische (1), endlich das magnetische Verhalten der Gase. Alle diese Erscheinungen sucht Feilitzsch aus dem eigentlichen Grundgedanken seiner Theorie — dafs bei eisenmagnetischen Substanzen die kleinsten Theilchen einander so nahe liegen und auch anderweit so beschaffen sind, dafs die gegenseitige Molecularinduction überwiegt gegen den Einflufs äufserer inducirender Kräfte, während bei den diamagnetischen der erstere Effect gegen den letzteren zurücktritt, bei den sauerstoffmagnetischen aber der erstere wegen beträchtlichem Abstand und anderweiter Beschaffenheit der Molecule ganz verschwindet — abzuleiten.

De la Rive (2) hat gleichfalls den Versuch einer gemeinsamen Theorie aller magnetischen Erscheinungen gewagt. Er geht davon aus, dafs die magnetischen Substanzen in gleichem Raum ungleich mehr Atome einschliefsen, als die diamagnetischen. Eisen, Nickel und Kobalt bei gleichem Volum 230, Mangan, Chrom, Titan, Cerium, Palladium, Platin, Osmium 170, unter den diamagnetischen Gold und Silber nur 150, Antimon und Blei 85, Wismuth 74 (wobei die aus dem Gesetz der Gleichheit der specifischen Wärme berechneten Zahlen angenommen sind). Nur Kupfer, mit 230 Atomen, und Zink, mit 170 Atomen, machen eine Ausnahme und, wie man weiter sehen wird, erklärt de la Rive dieselbe aus dem hohen electrischen Leitungsvermögen dieser Substanzen. Wenn de la Rive den Magnetismus des einzigen magnetischen Gases, des Sauerstoffs, daraus

(1) Vgl. oben S. 217. — (2) Arch. ph. nat. XXV, 105, als Auszug aus de la Rive's traité d'électricité théorique et appliquée, I.

Paramagnetisches und diamagnetisches Verhalten der Körper.

herleitet, dafs das Molecul dieses Gases aus sehr dichten Atomgruppen bestehe, die bei der Ozonisirung aufgelöst würden, so bemerkt Feilitzsch (1) richtig in seiner Kritik dieser Theorie, dafs hier unvermerkt an die Stelle der in der Volumeinheit enthaltenen Atomzahlen, als Erklärungsgrund, die mehr oder weniger dichte Gruppirung der Atome zu Moleculen gesetzt sei. Die magnetische Kraft, sagt de la Rive, ist eine directe Function der in gleichem Volum eingeschlossenen Atomzahlen und eine umgekehrte Function des electrischen Leitungsvermögens.

Er nimmt an, dafs die Atome aller Substanzen rund und in stetiger Rotation begriffen seien. Durch diese Drehung werde ein electrischer Ausscheidungsprocefs eingeleitet, vermöge dessen die Endpuncte der Drehaxen positive und negative electrische Pole würden. Ueber die Oberfläche der Atome finde ein stetiger Strom der Wiederausgleichung der electrischen Flüssigkeiten statt, welche aber durch die innere Ausscheidung immer wieder ersetzt würden. In den magnetischen Substanzen nun seien die Atome so dicht gehäuft, dafs sie sich mit ihren entgegengesetzten Polen aneinander gelagert zu Kreisen zusammenschlössen, in welchen nun durch Ueberströmen der Electricität von Atom zu Atom Kreisströme sich bildeten, welche die Ausgleichung über die Oberfläche der Atome überflüssig machten und in Wegfall brächten. Nur wo die Leitfähigkeit der Atome so vollkommen sei, wie z. B. bei dem Kupfer, werde die Bildung jener Kreisströme und damit die magnetische Natur der Substanz vereitelt. Die Kreisströme seien die von der Ampère'schen Theorie geforderten, und in ihrer Anordnung und Richtung durch eine äufsere inducirende Kraft bestehe der Vorgang des Magnetisirens. — In den diamagnetischen Substanzen dagegen liegen die Atome einander so fern, dafs von einem Aneinanderschliefsen derselben zu kreisförmig durchflossenen Moleculen durch ihre

(1) Pogg. Ann. XCIII, 248.

eigne Kraft nicht die Rede sein könne. Vielmehr würden erst durch eine äufsere inducirende Kraft die dem einwirkenden Strome zunächst liegenden Theile eines Moleculs vermöge ihrer electrischen Pole gerichtet und vermöchten dann erst richtend die übrigen Atome des Moleculs zu ordnen. Dann mufs selbstverständlich die Richtung des nun entstehenden Molecularstroms eine dem inducirenden Strome entgegengesetzte sein.

Paramagnetisches und diamagnetisches Verhalten der Körper.

Wenn man sich auch den inneren Zustand der paramagnetischen Substanzen so denken will, wie de la Rive, so enthält doch, abgesehen von dem nicht blofs Willkürlichen, sondern selbst Unwahrscheinlichen in der Annahme der Atomströme, die Erklärung des Diamagnetismus auffallende Dunkelheiten. Es erhellt nicht, warum bei der wegen der Entfernung der Atome diesen zugesprochenen unabhängigen Existenz, diese durch äufsere inducirende Kräfte nicht sämmtlich in parallelem Sinne gerichtet werden, wodurch allerdings die Existenz von Molecularströmen unmöglich würde. Jedenfalls würde man, auch abgesehen von dieser Schwierigkeit, die Weber'schen Hypothesen des widerstandslosen Ganges jener diamagnetischen Ströme, sowie ihrer Nichtdrehbarkeit hinzunehmen müssen, um die unveränderte Fortdauer des diamagnetischen Zustandes zu erklären. Bezüglich weiterer Ausstellungen an de la Rive's Theorie verweisen wir auf die schon oben angeführte Kritik von Feilitzsch (1).

Magnetischer Character der Flüssigkeiten.

Quet (2) bemerkt, dafs die von Plücker (3) vorgeschlagene Methode, Flüssigkeiten auf ihren paramagnetischen oder diamagnetischen Character zu prüfen, nicht immer zu sicheren Resultaten führe. Er beschreibt eine neue Prüfungsweise, bei welcher eine Säule der Flüssigkeit in einer engen Glasröhre zwischen die Pole des Electromagneten gebracht wird. Unter dem Einflufs des Magnetis-

(1) Pogg. Ann. XCIII, 248. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 562; Instit. 1854, 107; Phil. Mag. [4] VII, 529. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 249.

Magnetischer Character der Flüssigkeiten.

mus gleitet die Flüssigkeit innerhalb der Röhre und nimmt eine Gleichgewichtslage an. Wenn man die flüssige Säule durch am einen Ende der offenen Röhre angebrachten Luftdruck nach ihrer anfänglichen Lage zurück treibt, giebt die Gröfse des erforderlichen Druckes ein Mafs der magnetischen Kraft, so dafs das so äufserst empfindliche Magnetoscop nach diesem Princip in ein Mefsinstrument umgewandelt werden könnte.

Diamagnetische Versuche.

W. Thomson (1) hat, zum Theil durch mathematische Entwicklungen, auszuführen gesucht, dafs die im vorjährigen Berichte kurz angeführten Versuche Matteucci's (2) nicht, wie dieser Forscher glaubt, zur Annahme neuer theoretischer Vorstellungen nöthigen, dafs sie vielmehr aus den von Faraday aufgestellten Gesichtspuncten ihre Erklärung finden. Insbesondere zeigt Thomson, dafs die Schwingungsdauer nicht nur verschieden schwerer diamagnetischer Nadeln von gleicher Länge, wie Matteucci fand, sondern selbst solcher von ungleicher Länge, wofern diese nur nicht mehr als ein kleiner Bruchtheil der Polabstände ist, gleich sein müsse.

Bekanntlich erhält man zwischen breiten ebenen Polflächen eines Electromagneten ein Feld, welches in allen seinen Puncten sehr nahe gleiche magnetische Intensität besitzt. Tyndall (3) hat gezeigt, dafs paramagnetische Körper in einem solchen Felde sich constant äquatorial, diamagnetische Körper sich axial richten, also gerade die entgegengesetzten Erscheinungen zeigen, als zwischen konischen Polen. Scheinbare Ausnahmen ergeben sich nur dann, wenn die Körper entweder durch Krystallgefüge, oder durch künstlich hervorgerufene moleculare Aenderungen (z. B. durch Pressen) vorherrschende Richtung magnetischer Thätigkeit besitzen. Allein diese scheinbaren Ausnahmen erläutern sich vollständig aus den früher mitgetheilten

(1) Compt. rend. XXXVIII, 632. — (2) Jahresber. f. 1853, 256. — (3) Instit. 1854, 399.

Untersuchungen Tyndall's und Knoblauch's (1) über die Richtung solcher Körper in magnetischem Felde. — Bei der durch Tyndall's Arbeit hervorgerufenen Discussion bemerkt W. Thomson (2), dafs man auch nicht den kleinsten Theil des magnetischen Feldes zwischen flachen Polflächen als von mathematisch genau gleicher Intensität ansehen dürfe, obgleich die Abweichung für die meisten Versuche unmerklich sein werde. Ein Feld von wirklich überall gleicher Intensität könne man nur im Inneren eines Electromagneten finden.

Electricität. Durch Bewegung.

Volpicelli (3) und Palagi (4) haben weitere Versuche über die Electricität, welche sich in isolirten Körpern durch Ortsveränderung entwickelt (5), mitgetheilt, ohne dafs die Ursache der Erscheinung dadurch weitere Aufklärung erhielt. Erfahrungen, welche Zantedeschi (6) mitgetheilt hat, bestätigen die schon von anderen Physikern gemachte Annahme, dafs die Erscheinungen bei senkrechter Bewegung eines isolirten Körpers ganz mit den schon von Peltier erhaltenen Resultaten übereinstimmten. Das Verhalten bei horizontaler Bewegung findet er so, wie es sich unter der Annahme voraussetzen läfst, dafs die Körper unter dem Einflusse der Erde mit — E behaftet sind. Näherte er nämlich eine isolirte Kugel einer anderen, so zeigte das Goldblättchen eines mit der ruhenden Kugel verbundenen Säulenelectrometers — E. Entfernte er sie wieder auf ihren Ausgangspunct, so schwanden die Zeichen freier — E. Wurde aber die ruhende Kugel während der Nähe der bewegten wiederholt entladen und dann erst die letztere zurückgetragen, so verrieth das Goldplättchen + E.

(1) Jahresber. f. 1850, 224; f. 1851, 261. — (2) Instit. 1854, 400. — (3) Arch. ph. nat. XXV, 72, 74. — (4) Arch. ph. nat. XXV, 372. — (5) Jahresber. f. 1853, 258. — (6) Arch. ph. nat. XXVI, 59; Instit. 1854, 222.

Reibungs-electricität.

Ueber das gleichzeitige Auftreten beider Electricitäten in geriebenen Nichtleitern hat Volpicelli (1) einige weitere Versuche (2) bekannt gemacht, die übrigens mit sehr geringer Umsicht geleitet worden zu sein scheinen.

Die reine Guttapercha ist bekanntlich ein sehr guter Isolator und wird durch Reibung fast mit allen Körpern negativ electrisch. Riefs (3) hat nun die Wahrnehmung gemacht, dafs alle Guttapercha, nachdem sie durch längeres Liegen eine matt graublaue Färbung ihrer Oberfläche angenommen, in der Erregungsreihe hoch gegen die positive Seite gerückt wird, ohne übrigens von ihrer nicht leitenden Beschaffenheit einzubüfsen. Durch Waschen mit Schwefeläther oder Terpentinöl läfst sich der blaue Ueberzug vollständig entfernen. Geschieht diefs bei einer alten Guttaperchaplatte, aber nur auf der einen Seite, so wird diese durch Reiben mit der Hand, mit Leinwand, Glas, Bergkrystall, der Fahne einer Feder, Flanell stark negativ electrisch, die andere Seite dagegen durch Reiben mit denselben Körpern stark positiv.

Electrisirmaschine.

Hermite (4) hat die Vermuthung ausgesprochen, dafs das Electrophor, in eine regelmäfsig wirkende Maschine verwandelt, nicht nothwendig einer äufseren Betriebskraft bedürfe, sondern im Gegentheil durch die entwickelte Electricität noch einen namhaften Ueberschufs an mechanischer Arbeit zu erzeugen im Stande sein werde. Wie er eine solche Maschine einzurichten gedenkt, ist nicht angegeben.

Electroscop.

Unter den hinterlassenen Papieren Melloni's fand sich die noch unvollendete Beschreibung eines Electroscops (5), welches er hatte ausführen lassen. Es ist eine

(1) Compt. rend. XXXVIII, 877; Instit. 1854, 205; Arch. ph. nat. XXVI, 250. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 260; auch Arch. ph. nat. XXVI, 57. — (3) Pogg. Ann. XCI, 489; Dingl. pol. J. CXXXII, 130; J. pr. Chem. LXII, 243; Instit. 1854, 224. — (4) Compt. rend. XXXIX, 1200. — (5) Arch. ph. nat. XXVII, 274; Compt. rend. XXXIX, 1113; Instit. 1854, 447; Phil. Mag. [4] IX, 276.

Drehwage, und unterscheidet sich von anderen derartigen Einrichtungen wesentlich nur dadurch, dafs die beiden isolirten, horizontal gestellten Leiter, deren wechselseitige Abstofsung die Stärke der electrischen Ladung anzeigen soll, in keinem Augenblicke ihrer Einwirkung in leitende Verbindung treten können; so dafs, wenn der eine, feststehende, von Aufsen Electricität empfängt, der andere, bewegliche, nur durch Vertheilung electrisch werden kann. Hinsichtlich der näheren Ausführung des dieser Anordnung zu Grunde liegenden Gedankens müssen wir auf die von Zeichnungen begleitete Mittheilung verweisen.

Electrische Vertheilung.

Melloni (1) hat in Folge verschiedener von ihm gemachter Beobachtungen den Satz aufgestellt, dafs ein isolirter, cylindrischer Leiter, dem vertheilenden Einflusse eines electrischen Körpers ausgesetzt, nur die der vertheilenden gleichartige Electricität in den Zustand nach Aufsen thätiger Spannung eintreten lasse; die ungleichartige dagegen sei gänzlich latent und werde nur nach der Trennung und Isolirung des dem electrischen Körper zugewendeten Theiles des Cylinders wahrnehmbar. Dieser Satz ist zwischen mehreren deutschen Physikern bereits in den Jahren 1835 bis 1838 in Schweigger's Journal und in Poggendorff's Annalen besprochen und von Ohm, so wie später von Riefs (2) widerlegt worden. Insbesondere wurde durch die experimentellen Erläuterungen des letzteren in überzeugender Weise dargethan: dafs die Electricität durch Bindung eigentlich nichts von ihren Eigenschaften einbüfst, dafs ihre Wirksamkeit in die Ferne nicht im allergeringsten dadurch verändert, sondern nur die Wirkung selbst nach einer gewissen Richtung hin, in Folge eines gleichzeitigen anderen Einflusses vermindert wird, dafs endlich ein Unterschied zwischen freier und gebundener Electricität überhaupt nur darin zu suchen ist, dafs beide, eben in Folge des ver-

(1) Arch. ph. nat. XXVI, 314; Instit. 1854, 269. — (2) Pogg. Ann. XLIV, 624; ausführlicher Repertor. d. Phys. II, 29.

Electrische Vertheilung.

theilenden Einflusses aus der Ferne (der Influenz), sich in verschiedener Weise auf ihrem leitenden Träger ausbreiten. Neuerdings hat Riefs (1) von diesen Sätzen ausgehend die bekannte Erscheinung erklärt, dafs die Wirkung des vertheilenden Einflusses eines electrisirten Körpers A auf einen neutralen Körper B durch Zwischenplatten nicht nur von leitender, sondern auch von nichtleitender Materie gewöhnlich eine Aenderung erfährt. Riefs zeigte, dafs durch die Zwischenplatten die Vertheilung sowohl vermehrt wie vermindert werden kann; dafs aber die Art des Erfolges von der Form, den Dimensionen und selbst der Stellung der Zwischenplatten sowohl, als der dazu gebrauchten Leiter abhängt. Eine auch nur oberflächliche Kenntnifs der Anordnung der Electricität auf den Platten ist häufig schon hinreichend, ihre Wirkung vorauszusagen. Es befinde sich z. B. eine neutrale, isolirte Metallkugel B unter dem vertheilenden Einflusse einer gleich grofsen, mit + E behafteten Kugel A, und man schiebe zwischen beide Kugeln und normal gegen die Verbindungslinie ihrer Mittelpuncte eine kreisförmige, isolirte Metallscheibe, so dafs ihr Mittelpunct ebenfalls in die Verbindungslinie fällt. Die Scheibe gelangt hierdurch in den Wirkungskreis von A; ihre vertheilte — E sammelt sich um den der Kugel A zunächst liegenden Punct ihrer Oberfläche, in unserem Beispiele also um die Mitte, und vermindert gegen den Rand hin allmälig ihre Dichtigkeit; die vertheilte + E dagegen häuft sich am stärksten am Rande und besitzt in der Mitte die Dichtigkeit Null. Es ist einleuchtend, dafs die Kugel B jetzt unter der Influenz von drei Electricitäten steht, deren jede im Verhältnisse zu ihrer Menge und ihrem Abstande einen Einflufs ausübt, gerade als ob sie allein vorhanden wäre. Die in B eintretende Vertheilung ist die Resultante dieser Wirkungen. Nach diesen Vorausstellungen erkennt man jetzt leicht, dafs

(1) Pogg. Ann. XCII, 337; Berl. Acad. Ber. 1854, 204; Instit. 1854, 404; Arch. ph. nat. XXVII, 315; vgl. auch Pogg. Ann. XCIII, 626.

es, Gröfse und Abstand der Kugeln als gegeben vorausgesetzt, wesentlich von der Gröfse und Dicke der Zwischenplatte abhängt, ob die eine oder die andere ihrer vertheilten Electricitäten hinsichtlich ihres Einflusses auf B vorwiegt. Bei einer sehr grofsen, aber dünnen Zwischenplatte wirkt offenbar ihre + E aus gröfserer Entfernung, als ihre in gleicher Menge vorhandene — E. Die Wirksamkeit der Kugel A auf B scheint daher abzunehmen. Bei einer Platte, die so klein oder so dick ist, dafs ihre + E in den näheren Abstand zu B gelangt, vermehrt sich die electrische Vertheilung in der letzteren. Bei weniger extremen Dimensionen der Zwischenplatte in Bezug auf Gröfse und Entfernung der Kugeln wird sich zwar ihre Wirkung auf die beobachtete Influenz nicht mit gleicher Leichtigkeit voraussehen, aber doch nach der Beobachtung, durch die Anordnung der Electricitäten auf der Platte erklärlich finden lassen. — Isolirende Zwischenplatten bewirken gewöhnlich eine Verstärkung der Vertheilung, wiewohl nicht so allgemein, als Faraday (1) früher angenommen hatte. Gleichwie bei den leitenden Scheiben kommen Gestalt und Dimensionen, aber auch der Grad des Isolirungs-Vermögens in Betracht. Da es unzweifelhaft ist, dafs bei den metallischen Zwischenplatten die Wirkung allein durch die Anordnung der beiden auf ihrer Oberfläche vertheilten Electricitäten bedingt wird, so wird man nothwendig darauf geführt, die Wirkung nichtleitender Zwischenplatten demselben Grunde zuzuschreiben. Man wird dazu um so mehr berechtigt, da auch die am vollkommensten isolirenden Körper, unter den Einflufs eines electrischen Körpers gebracht, aus dem natürlichen electrischen Zustande heraustreten. In Folge der erschwerten Bewegung der electrischen Flüssigkeiten auf ihrer Oberfläche wird jedoch die Anordnung derselben meist eine andere sein, als unter sonst gleichen

Electrische Vertheilung.

(1) In der 11. Reihe seiner Experimental-Untersuchungen (Pogg. Ann. XLVI, 554).

Electrische Vertheilung.

Bedingungen auf guten Leitern. Eine Schellackscheibe kann z. B. auf allen Puncten ihrer einen Fläche mit — E von fast gleicher Dichtigkeit beladen werden, während sich + E über den ganzen Umfang der anderen Fläche ausbreitet. Unterschiede im Verhalten leitender und nicht leitender Zwischenplatten, bei Gleichheit der Dimensionen und Stellungen, sind hierdurch leicht erklärbar.

Um darzuthun, dafs nicht leitende Zwischenplatten eben so schnell in den Zustand electrischer Vertheilung gelangen, als man ihre Wirkungen beobachtet, beschrieb Riefs den folgenden Versuch. Eine Spiritusflamme wurde in 1 Fufs Abstand von der Endkugel des schwach positiv electrisirten Conductors einer Electrisirmaschine aufgestellt. Zwischen beiden wurde eine unelectrische Schellackplatte in schneller Bewegung hindurchgeführt, so dafs ihre eine Fläche der Flamme auf 1 Zoll nahe kam. Die andere, dem Conductor zugewendete Fläche war dadurch stark negativ electrisch geworden.

Hinsichtlich einer Arbeit verwandten Inhaltes von Knochenhauer (1) müssen wir uns begnügen auf die Quelle zu verweisen.

Faraday (2) hat beobachtet, dafs ein sehr langer Kupferdraht, mit Guttapercha gut isolirend umwickelt und ins Wasser getaucht, so dafs seine Enden isolirt hervorragen, durch eine starke Volta'sche Batterie ähnlich einer Leidener Flasche sich laden läfst, sobald man das eine seiner isolirten Enden mit dem einen Pole der Batterie, den anderen Pol mit dem Wasser verbindet. Die Ladung ist durch eine kurze Berührung bewerkstelligt. Berührt dann eine Person mit der einen Hand einen guten Ableiter zum Wasser, mit der anderen Hand das eine oder andere der isolirten Drahtenden, so empfängt sie einen kräftigen Schlag.

(1) Pogg. Ann. XCIII, 407; vgl. Riefs' Bemerkungen daselbst XCIII, 626. — (2) Phil. Mag. [4] VII, 197; Pogg. Ann. XCII, 152; Arch. ph. nat. XXV, 169. 209; Instit. 1854, 120; Ann. ch. phys. [3] XLI, 123; Sill. Am. J. [2] XVIII, 84.

Faraday hatte zu diesem Versuche einen Draht von 100 engl. Meilen Länge und eine Batterie von 360 Plattenpaaren verwendet. Der Entladungsschlag unter diesen Verhältnissen glich mehr dem einer Volta'schen Batterie, als dem einer Leidener. Er erforderte Zeit und konnte durch wiederholte, kurz dauernde Berührungen in viele kleine Schläge zerlegt werden. Liefs man vor der Entladung einige Zeit verstreichen, so schwächte sich seine Wirkung. Aber selbst noch 5 bis 10 Minuten nach erfolgter Ladung konnte man einen fühlbaren Schlag erhalten, oder einen Strom, der die Nadel eines Galvanometers ablenkte. Pulver konnte mit dem Drahte noch 3 bis 4 Secunden nach seiner Trennung von der Batterie entzündet werden. Es ist einleuchtend, dafs bei diesen Ladungsphänomenen das die Guttapercha-Umhüllung des Drahts umgebende Wasser als äufsere leitende Belegung diente. Aus diesem Grunde zeigten sich denn auch keine Spuren dieser Erscheinungen, als mit einem Drahte von gleicher Länge in der Luft experimentirt wurde. Unterirdische Telegraphendrähte verhielten sich ganz so, wie der in das Wasser getauchte Draht (1). Sie verzögern aus diesem Grunde in sehr auffallender Weise den Durchgang electrischer Ströme von kurzer Dauer, wenn man die Zeit des Durchgangs durch gleich lange Luftdrähte als Mafsstab zur Vergleichung wählt. Wenn an den beiden, neben einander befindlichen Endpuncten eines Erddrahtes von 1500 engl. Meilen gleich empfindliche Galvanometer angeknüpft wurden, das zweite Ende des einen mit dem einen Pol einer galvanischen Kette verbunden wurde, deren anderer Pol, gleichwie das zweite Ende des anderen Galvanometers, durch besondere Ableitungen zur Erde führten, so verflossen 2 Secunden, bis der erste Eindruck des durch das erste Galvanometer eingedrungenen Stroms in dem zweiten fühlbar wurde. Bei

Electrische Vertheilung.

(1) Dasselbe hatte früher schon Siemens beobachtet; vgl. Pogg. Ann. LXXIX, 498; vgl. auch Faraday in Phil. Mag. [4] VII, 396.

einem gleichlangen Luftdraht konnte ein solcher mefsbarer Unterschied für die Zeit des Durchgangs nicht wahrgenommen werden. Faraday vermuthet, dafs die grofsen Abweichungen unter den von verschiedenen Beobachtern für die Geschwindigkeit des electrischen Stroms gefundenen Angaben (1) wohl grofsentheils auf Einflüssen der beschriebenen Art beruhen mögen.

Entladungsstrom der Flaschenbatterie.

Vor einigen Jahren hat Riefs die Wirkungen des Entladungsstroms der Flaschenbatterie auch für den Fall untersucht, wenn die Entladung nur unvollkommen dadurch herbeigeführt wird, dafs man die beiden Belegungen der Batterie mit den entsprechenden Belegungen einer anderen, noch ungeladenen Batterie verbindet, wodurch die vorher nur auf der ersteren angehäufte Electricität sich jetzt über beide ausbreiten mufs (2). Jetzt hat er (3) die ungleich verwickelteren Wirkungen studirt, welche dadurch entstehen, dafs man die Leitungsdrähte zwischen den entsprechenden Belegungen beider Batterieen durch eine Brücke verbindet, wodurch beide eine vollständige Schliefsung erhalten, folglich auch die in der Condensatorbatterie anfangs gebildete Ladung durch Rückbewegung sich wieder verlaufen mufs. Hinsichtlich des Näheren der vielfach abgeänderten Versuche müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Das Residuum der Leidener Flasche.

Eine geladene Leidener Flasche, welche durch eine nur einen Augenblick dauernde Verbindung beider Belegungen entladen wird, nimmt bekanntlich nach kurzer Zeit von selbst wieder eine, nur sehr viel schwächere Ladung an. Wird diese gleich der ersten weggenommen, so zeigt sich bald darauf eine dritte, wieder schwächere u. s. f., zuweilen 4-, 5mal und noch öfter hintereinander. Bisher erklärte man diese Erscheinung aus einem allmäligen Eindringen der auf beiden Belegungen angehäuften Electricitäten in die Glas-

(1) Jahresber. f. 1850, 246; f. 1851, 289. — (2) Jahresber. f. 1850, 232. — (3) Pogg. Ann. XCI, 355; Berl. Acad. Ber. 1853, 607.

masse, wodurch ihre freie Beweglichkeit im Augenblicke der Entladung vermindert worden sei. Die hierdurch zurückgehaltene Electricitätsmenge, *der electrische Rückstand*, entsprechend dem der freien Electricität eigenthümlichen, nach allen Richtungen sich erstreckenden Ausbreitungsvermögen, trete nach und nach und theilweise auf die Oberfläche des Glases und seine Metallbelegung zurück und so entwickle sich die zweite Ladung u. s. f. Als Thatsächliches über den Rückstand wufste man bis jetzt : dafs seine Bildung nicht momentan, sondern in der That nur allmälig vor sich geht, gleichwie die Entwicklung einer neuen Ladung aus dem Rückstande Zeit in Anspruch nimmt; dafs seine Gröfse von der Stärke der Ladung, von der Innigkeit der Berührung der isolirenden Platte mit ihren Belegungen, sowie endlich von der Beschaffenheit des Glases und im Allgemeinen der isolirenden Schicht abhängig ist. Nur starre Isolatoren erlauben die Bildung eines Rückstandes. Unter verschiedenen Stoffen, welche Faraday in dieser Beziehung prüfte, erhielt Paraffin den stärksten, Schellack einen geringeren, Glas und Schwefel den geringsten. Eigentliche Messungen des Residuums sind nie angestellt worden. Diese Lücke in der Kenntnifs des Verhaltens der Leidener Flasche hat Kohlrausch (1) auszufüllen sich bemühet, und sein zu diesem Zwecke angewendetes Verfahren darf als Muster einer gut geleiteten experimentellen Untersuchung hingestellt werden. Wir müssen uns hier begnügen, nur die Hauptresultate hervorzuheben. — Die Schwierigkeit einer genauen Bestimmung und Vergleichung veränderlicher electrischer Ladungen überwand Kohlrausch mittelst eines ihm eigenthümlichen Mefsinstrumentes, des Sinus-Electrometers (2), welches mit einer passenden Stelle, z. B. mit dem Knopfe einer geladenen Flasche in bleibende Berührung gesetzt, zu einem jeden Zeitpuncte die Dichtig-

Das Residuum der Leidener Flasche.

(1) Pogg. Ann. XCI, 56. 179; Phil. Mag. [4] VII, 305. 412. 476. — (2) Jahresber. f. 1853, 262.

Das Residuum der Leidener Flasche.

keit der Electricität an der Ableitungsstelle zu messen erlaubt, indem man dieselbe, und folglich auch die Stärke der diese Dichtigkeit bedingenden Ladung, der Quadratwurzel aus dem Sinus der beobachteten Ablenkung proportional setzt.

Auf diese Weise konnte der Gang in der allmäligen Abnahme der Ladung einer durch momentane Zuführung geladenen und dann sich selbst überlassenen Leidener Flasche aufs Genaueste verfolgt und dadurch der Beweis geführt werden, dafs die gleich anfangs verhältnifsmäfsig am raschesten erfolgende Verminderung der Dichtigkeit nur zum geringsten Theil durch Electricitätsverlust an die Luft, aber hauptsächlich durch den sich bildenden Rückstand herbeigeführt wird. Dasselbe hatte übrigens auch Faraday (1) in der elften Reihe seiner Experimentaluntersuchungen, wiewohl auf anderem Wege dargethan. Da mittelst des Electrometers die Dichtigkeit der Electricität zunächst nur an einer Stelle (an dem Knopfe der Flasche) geprüft wurde, so blieb einige Ungewifsheit, ob durch die beobachteten Ablenkungen die relative Menge der entladbaren Electricität, unabhängig von einem etwaigen Einflusse des Rückstandes, auch wirklich gemessen worden war. Vergleichende Versuche über die Wirkung des Entladungsstroms auf das Galvanometer, aus welchen hervorging, dafs bei sehr ungleicher Stärke des Rückstandes, aber genau gleichem Spannungseffecte des Knopfes einer Flasche, stets eine gleiche Ablenkung der Nadel entstand, liefsen hierüber keinen Zweifel. Indem nun die Verluste durch Mittheilung an die Luft, nach dem bekannten Gesetze, dafs dieselben der jedesmaligen electrischen Dichtigkeit proportionirt sind, in Rechnung genommen, und die Werthe derselben zu gewissen Zeitpuncten von der ursprünglichen, der Flasche durch momentane Zuführung beigebrachten Ladung in Abzug gebracht wurden, ergaben sich die in der Flasche zu den-

(1) Pogg. Ann. XLVI, 546.

selben Zeitpuncten, theils in Form freier Ladung, theils als Rückstand noch übrigen Electricitätsmengen, und folglich auch, da die freie Ladung mittelst des Sinus-Electrometers direct gemessen worden war, die jedesmalige Gröfse des vorhandenen Rückstandes. Dasselbe Verfahren, welches Kohlrausch angewendet hatte, die Menge der entladbaren Electricität einer Flasche zu einem beliebigen Zeitpuncte zu messen, diente ihm nach erfolgter Entladung, um den allmäligen Wiedereintritt des Rückstandes in bewegliche oder entladbare Electricität zu beobachten. Wurde der beweglich gewordene Theil, so oft derselbe eine zwar deutlich mefsbare, übrigens möglichst geringe Ablenkung des Electrometers bewirkte, jedesmal entladen, so konnte aus der Summe der diesen Entladungen entsprechenden Electricitätsmengen die ganze Gröfse des einer gewissen ursprünglichen Ladung entsprechenden Rückstandes ermittelt werden. Die Ladungen liefs man dabei deshalb nur zu einem kleinen Werthe anwachsen, um den Electricitätsverlust durch die Luft möglichst zu vermindern.

Das Residuum der Leidener Flasche.

Das Gesetz, nach welchem sich der Rückstand bildet, fand Kohlrausch für Ladungen von ungleicher Stärke, derselben Flasche jedesmal momentan zugeführt, genau gleich. Daraus mufste gefolgert werden, dafs der in gleichen Zeiten unter dem Einflusse verschiedener Anfangsladungen hervorgebrachte Rückstand den letzteren proportional ist. Flaschen von ungleich dickem Glase nahmen Rückstände auf, welche bei gleicher Spannung des Knopfes sich direct wie die Dicken der Glaswände verhielten. Die absolute Gröfse der Ladung, welche bei dem dickeren Glase, wie man weifs, die geringere ist, zeigte sich also auf die Bildung des Rückstandes ganz ohne Einflufs.

Die bisherige Erklärungsweise des Rückstandes verwirft Kohlrausch und setzt dafür die Annahme: dafs unter dem Einflusse der vertheilenden Kraft, welche die mit Electricität beladenen Belegungen ausüben, in der Masse der isolirenden Platte (dem Glase) ein Vertheilungs-

Das Residuum der Leidener Flasche.

zustand hervorgerufen werde, und zwar negativ gegen die mit positiver Electricität behaftete Belegung, positiv gegen die negative Belegung. Dadurch müsse dann in nothwendiger Folge ein verhältnifsmäfsig zur Stärke der Entwickelung jenes Zustandes mehr oder weniger grofser Theil der den Belegungen zugeführten Electricität auf der Oberfläche des Glases gebunden werden. Diefs sei der Rückstand.

Ein Zustand der Vertheilung, wie hier vorausgesetzt worden, entsteht unter dem Einflusse des electrischen Wirkungskreises, wie bekannt in allen und selbst in den besten Nichtleitern. Auch hat man durch das Aufeinanderlegen mehrerer dünner Platten ein Mittel, seine Ausbildung bis tief in das Innere der Masse zu verfolgen. Gleichwohl lassen sich gegen die darauf gestützte Erklärung des Rückstandes begründete Bedenken erheben. Diese Hypothese, indem sie das Eindringen der Electricität in die Masse des Isolators nicht gelten läfst, verlangt damit einen Körper von absolut nicht leitender Beschaffenheit. Eine Eigenschaft, welche wahrscheinlich kein Körper besitzt. Das Glas gewifs nicht. In der That verschwindet jene durch Atmosphärenwirkung hervorgebrachte Vertheilung der Electricitäten des Glases, oder richtiger, sie wird verdeckt und gerade in den umgekehrten Polarisationszustand verwandelt, wenn, wie bei der Leidener Flasche, der mit freier und zumal stark gespannter Electricität behaftete Leiter in innige Berührung zu der Oberfläche des Nichtleiters gelangt, d. h. die von der positiven Belegung zunächst influenzirte Seite des Glases wird ebenfalls positiv, die andere Seite negativ electrisch. Diese Electricitäten haften aber keineswegs blofs an den Oberflächen; sie können, wenn man der Einwirkung Zeit läfst, die ganze Glasmasse durchdringen. Legt man mehrere dünne Glas- oder Harzscheiben aufeinander, belegt dann die beiden Aufsenflächen mit Metallplatten, ertheilt diesen eine hinlänglich starke Ladung und überläfst sie sich selbst, so wird man nach einiger Zeit alle Scheiben, die äufseren sowohl wie die inneren, electrisch polarisirt finden,

und zwar jede positiv auf der der positiven Belegung zugewendeten Seite, negativ auf der entgegengesetzten (1). Gewifs verdankt diese Erscheinung nur dem Umstande ihre Entstehung, weil auch die besten Isolatoren einen gewissen Grad der Leitungsfähigkeit besitzen, und daher eine ähnliche Uebertragung der Electricität von Atom zu Atom, wie z. B. das Wasser, und nur in aufserordentlich viel geringerem Grade gestatten.

Palmieri (2) hat einen beweglichen Conductor beschrieben, welchen er zur Beobachtung der Luftelectricität auf dem Observatorium des Vesuvs in einer Höhe von 590 Metern über dem Meere ausführen liefs. Derselbe besteht in einer Metallstange, welche gut isolirt durch die Decke des Observatoriums in senkrechter Stellung auf und nieder beweglich ist. Sie trägt an ihrem oberen Ende eine leichte, nach Befinden mit Spitzen zu versehende Kugel von Messing; ihr unteres Ende wird durch einen umsponnenen Draht mit dem Mefsinstrumente, z. B. mit dem Peltier'schen Electrometer, in Verbindung gebracht. Schiebt man die Stange aufwärts, was mittelst eines Rollenzugs, ohne die Isolirung zu stören, geschehen kann, so wird das Electrometer geladen. Dieses Instrument soll neben dem Vortheil, sich für die beiden Beobachtungsmethoden der Luftelectricität (3) gebrauchen zu lassen, noch den viel gröfseren bieten, dafs es die Beobachtung beschleunigt und dadurch eine Fehlerquelle vermindert. Luftelectricität.

Aus einer Reihe von Beobachtungen mit diesem Apparat zieht Palmieri die Folgerung, dafs jede Regenwolke einen mit + E beladenen Raum ausfüllt, und mit einer Zone umgeben ist, welche — E enthält. Mit dieser Annahme sind frühere Erfahrungen der Physiker, wonach häufig auch während des Regens — E vorgefunden wird,

(1) Ann. Ch. Pharm. XLI, 133. — (2) Arch. ph. nat. XXVI, 105; Sill. Am. J. [2] XVIII, 415. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 263.

Luftelectricität. nicht ganz übereinstimmend (1). Indessen hat auch Quetelet (2) bemerkt, dafs während des Vorüberganges von Gewitterwolken die Electricität nicht selten mehrmals das Zeichen wechselt, so wie auch, dafs während des Annäherns der Wolke das Electrometer von seinem positiven Stande auf 0 herunterging, dann anfing — E zu zeigen, und dafs diese Anzeigen fast immer sehr bedeutend anwuchsen, bis dann, sobald Regen oder Hagel fiel, das Zeichen gewöhnlich und rasch wieder positiv wurde, um beim Aufhören des Regens von Neuem negativ und endlich durch allmälige Uebergänge wieder positiv zu werden. Quetelet hat in der angeführten Abhandlung eine Tabelle mitgetheilt, welche n der Absicht aufgestellt ist, die Beziehung der Stärke der Luftelectricität zu dem Feuchtigkeitszustande der Luft hervortreten zu lassen. Er selbst zieht aus dieser Zusammenstellung die Folgerung, dafs während des gröfseren Theils des Jahres, hauptsächlich im Sommer, nicht nur die Maxima, sondern auch die Minima der Electricität von einer Verminderung des der Jahreszeit entsprechenden mittleren Standes der Luftfeuchtigkeit begleitet sind, und dafs ebenso die Maxima und Minima des Feuchtigkeitszustandes mit einer Verminderung der Luftelectricität zusammenfallen. Nur im Winter wird dieses Verhalten nicht beobachtet, sondern eher das entgegengesetzte.

In den kältesten Monaten zeigt sich das Maximum der Electricität bei gewöhnlichem Feuchtigkeitszustande und heiterem Himmel; das Minimum bei gewöhnlichem Feuchtigkeitszustande und bedecktem Himmel. In der heifsen und gemäfsigten Jahreszeit fiel das Maximum der Electricität mit trockener Luft aber bewölktem Himmel, das Minimum mit trockener Luft und heiterem Himmel zusammen.

Dellmann (3) hat seine früheren Angaben (4) über die Beschaffenheit der Luftelectricität durch fortgesetzte

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 259. — (2) Arch. ph. nat. XXVII, 5; Instit. 1854, 344. — (3) Pogg. Ann. XCI, 608; Instit 1854, 252. — (4) Jahresber. f. 1853, 267.

Beobachtungen im Jahre 1853 bestätigt gefunden. Als bemerkenswerthes Resultat theilen wir noch mit, dafs die Jahresmittel seiner zu drei verschiedenen Tagesstunden aufgezeichneten Beobachtungen fast genau gleich sind, so sehr die Mittel der einzelnen Monate für dieselben Tagesstunden von einander abweichen.

Du Moncel (1) hat versucht, das Zickzack des Blitzes, so wie die hier und da vorkommende Erscheinung kugelgestalteter Blitze zu erklären. Bemerkenswerthes hat er nicht mitgetheilt.

Zusätze zu den practischen Regeln über die Ausführung von Gewitterableitern (2) hat Pouillet (3) mitgetheilt. Sie sind lesenswerth, obschon sie wesentlich Neues nicht enthalten.

Electricitätsentwicklung durch Verdampfung.

Dafs die aus dem Wasser aufsteigenden Dämpfe positive Electricität mit fortführen, während negative in der Flüssigkeit oder der Behältermasse zurückbleibe, ist zuerst von Volta behauptet worden. Er beobachtete diese Electricitätsentwickelung sowohl bei der freiwilligen, wie bei rascher Verdampfung, und betrachtete dieselbe als eine Folge der Aenderung des Aggregatzustandes. Nach seinem und Saussure's Vorgange wurde daher lange Zeit die Verdunstung als Hauptquelle der Luftelectricität angenommen. Pouillet bestätigte diese Electricitätsentwickelung nur für den Fall gewaltsamer Dampfbildung, welche die Erscheinung des Leidenfrost'schen Tropfens schliefst, und auch in diesem Falle nur, wenn das Wasser irgend fremdartige Bestandtheile in Auflösung enthielt. Da er aufserdem gefunden hatte, dafs die mit den Dämpfen entweichende Electricität je nach der chemischen Beschaffenheit des aufgelösten Stoffs und der Materie des Behälters, worin die Verdampfung vor sich ging, nicht immer das-

(1) Compt. rend. XXXVIII, 408; Instit. 1854, 47. 76; vgl. Jahresber. f. 1853, 302; auch Arch. ph. nat. XXV, 67. — (2) Ann. ch. phys. [2] XXVI, 258. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 432. 455. 462; Compt. rend. XXXIX, 1142; Instit. 1854, 442; Arch. ph. nat. XXVIII, 56.

Electricitätsentwicklung durch Verdampfung.

selbe Zeichen hatte, so glaubte er die Hypothese gerechtfertigt : dafs diese Electricitätsentwickelung nicht eigentlich von dem Uebergang aus dem tropfbar-flüssigen in den Dampfzustand, sondern von einem chemischen Vorgange abhängig sei, nämlich dem Ausscheiden reiner Wassertheile aus der Verbindung mit den im Wasser gelösten Stoffen; in manchen Fällen auch einer Einwirkung auf die Substanz der Gefäfswände. — Nachdem Armstrong (1) die Beobachtung gemacht hatte, dafs der in Dampfkesseln stark gespannte Dampf mit + E beladen ist, und bald darauf er selbst sowohl, wie insbesondere Faraday (2) bewiesen hatten, dafs die hierbei auftretende Electricität von der Reibung der mit dem Dampf fortgerissenen Wassertheile an den Gefäfswänden herrührt, wurde der Verdacht rege, dafs dieselbe Ursache auch bei den Pouillet'schen Versuchen im Spiele gewesen sein möge. Diese Vermuthung hat Reich (3) durch eine Reihe wohlausgeführter Versuche zur Gewifsheit erhoben. Er und späterhin Riefs (4) bezeichnen als die nothwendige Bedingung zur Erregung dieser Electricität : dafs fein zertheilte Flüssigkeit über die heifse Tiegelwand fortrolle, ohne dieselbe zu benetzen. Ohne (wie es scheint) mit der bereits vor acht Jahren veröffentlichten Arbeit Reich's bekannt zu sein, hat Gaugain (5) kürzlich eine ähnliche Untersuchung angestellt und ist auch zu denselben Resultaten gelangt.

Die Electricitätsentwicklung bei nicht tumultuarischem Verdampfungsprocesse haben bisher alle späteren Beobachter, nach Volta, nicht wiedergefunden. Buff (6) hat gezeigt, dafs die Wahrnehmung Volta's nichts desto weniger richtig war, und dafs Electricität wenn auch kein

(1) Pogg. Ann. LII, 328; LX, 352. — (2) Pogg. Ann. LX, 321. — (3) Abhandl. d. Königl. Sächs. Gesellschaft der Wiss. 1846, S. 199; vgl. Compt. rend. XXXIX, 283. — (4) Pogg. Ann. LXIX, 286. — (5) Compt. rend. XXXVIII, 1012; XXXIX, 231; Instit. 1854, 194. 242; vgl. Arch. ph. nat. XXVI, 240. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 203; Ann. ch. phys. [3] XLI, 202; vgl. Arch. ph. nat. XXVI, 240.

nothwendiger, doch ein sehr häufiger Begleiter aufsteigender Dämpfe ist. Zugleich hat er die Gründe auseinander gesetzt, warum diese Electricitätsbewegung sehr leicht zu zweifelhaften Erscheinungen führt, oder der Beobachtung ganz entgeht. Aus isolirten Flüssigkeiten entwickelt sich niemals Electricität. Wo dieselbe aber in verdampfenden oder verdunstenden Flüssigkeiten auftritt, verdankt sie ihre Ausscheidung nicht dem Verdampfungsprocefs selbst, sondern ist der Flüssigkeit zuvor von einer anderen Quelle mitgetheilt worden. Eine solche Quelle kann z. B. die Berührungsfläche der Flüssigkeit mit der Gefäfswand oder einem eingetauchten metallischen Leiter sein. Der aufsteigende Dampfstrom bildet nur das Mittel für die Fortleitung der aus einer der Dampfbildung selbst ganz fremden Quelle abstammenden Electricität.

Die bisherigen Untersuchungen (1) über die Electricitätsentwicklung durch lebende Pflanzen waren ungenügend zur Entscheidung der Frage, ob die Pflanzen im natürlichen Zustande und bei freiem Wachsthum Electricität ausscheiden. Diefs lag, wie Buff (2) gezeigt hat, zum Theil in den Versuchsmethoden, durch welche fremde Elemente der Wirksamkeit in den Kreis der Untersuchungen eingeführt wurden, ohne dafs man dem Einflusse derselben genügend Rechenschaft trug. Um das electrische Verhalten einer Pflanze, so wie es in der Natur stattfindet, kennen zu lernen, ist es unumgänglich, dieselbe gegenüber den Prüfungsapparaten in eine Lage zu bringen, wodurch sie aus ihren natürlichen Beziehungen möglichst wenig entfernt wird. Nun verbreiten sich die Wurzeln üppig wachsender Pflanzen gewöhnlich in feuchter Erde. Die Oberflächen ihrer Blätter sind häufig benetzt, und selbst dann, wenn sie sich trocken anfühlen, gewöhnlich doch hygroscopisch feucht. Pflanzenelectricität.

(1) Jahresber. f. 1850, 238. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 76; Phil. Mag. [4] VII, 122; Arch. ph. nat. XXV, 331; Instit. 1854, 138; Ann. ch. phys. [3] XLI, 198; J. pharm. [3] XXV, 154.

Pflanzenelectricität. Es scheint daher am meisten übereinstimmend mit dem natürlichen Verhältnisse einer Pflanze, diejenigen äufseren und inneren Theile derselben, deren electrische Beziehungen geprüft werden sollen, unmittelbar nur mit Wasser in Berührung zu setzen. Dieser Gesichtspunct leitete zu dem folgenden Verfahren. Zwei Bechergläser, am Boden Quecksilber enthaltend, wurden darüber, bis zum Rande, mit Wasser gefüllt. Platindrähte, in Glasröhren eingeschmolzen, tauchten mit dem freien und gut amalgamirten unteren Ende in das Quecksilber, während sie andererseits mit den Enden eines Multiplicatordrahts verbunden waren. Um die so gebildete Kette von Leitern zu schliefsen, bedurfte es nur, einen beliebigen anderen Leiter gleichzeitig in die beiden Wasserbehälter zu tauchen. Auf diese Weise konnte, nachdem man sich durch Eintauchen von nassem Fliefspapier versichert hatte, dafs jede andere Electricitätsquelle entfernt war, das electrische Verhalten der Pflanzen unabhängig von irgend fremden electrischen Einflüssen geprüft werden. Untersucht wurden die Beziehungen der Wurzeln zu den Zweigen und Blättern, der inneren saftigen Theile zu den Aufsenflächen, der inneren und äufseren Theile in verschiedenen Abständen oder Höhen zu einander. — Eine electrische Strömung zwischen gleichartigen Theilen, sei es im Inneren der Pflanzen, oder auf den Aufsenflächen, sei es von den Wurzeln nach Oben, oder im entgegengesetzten Sinne, oder seitwärts gerichtet, konnte nirgends wahrgenommen werden. Wohl aber zeigte sich als allgemein geltende Regel : dafs die grüne oder auch anders gefärbte, blattartige Oberfläche der Pflanzen sich in einem dauernd positiv electrischen Zustande befindet, während die inneren Flüssigkeiten, so wie die Wurzeln, negativ electrisch sind. Die electromotorische Kraft, welche diese electrische Ausscheidung bedingt, ist äufserst gering, sie steht mit dem Vegetationsprocesse unmittelbar in keinem Zusammenhange und ist nur eine Folge des chemischen Gegensatzes der die Aufsenfläche bedeckenden Feuchtigkeit

(des reinen Wassers) zu den Pflanzensäften im Innern. Dieser Gegensatz hängt aufs innigste zusammen mit der eigenthümlichen Beschaffenheit der Epidermis der Pflanzen, welche vermöge des sie bedeckenden wachsartigen Ueberzugs den sauren und salzigen Flüssigkeiten im Inneren den Durchgang verwehrt, ohne darum die Fähigkeit einzubüfsen, sich zu befeuchten, Wasser durchzulassen und die Electricität zu leiten. Hierdurch ist zwischen der durch Thau und Regen mit Wasser bedeckten oder auch nur feuchten Oberfläche und den Säften im Inneren dauernd eine scharfe Grenze gegeben, während doch die wechselseitige, unmittelbare Berührung und leitende Verbindung nicht aufhört. Alle Bedingungen einer fortdauernden electromotorischen Thätigkeit sind also vorhanden. Pflanzenelectricität.

Billiard (1) hat den electrischen Zustand lebender Pflanzen dadurch zu bestimmen gesucht, dafs er dieselben einer frei aufgehängten, horizontal schwingenden Schellacknadel näherte, und dann zusah, ob die Nadel unbeweglich blieb, oder eine Ablenkung erfuhr.

Studien über die electrischen Erregungen, welche man bei verbrennender Kohle und in den Flammen des Weingeistes, des Kohlenwasserstoffs, des Wasserstoffs und anderer Gase wahrnimmt, sind von Grove (2), Matteucci (3), Gaugain (4) und Becquerel (5) mitgetheilt worden. Die Resultate der früheren gleichartigen Untersuchungen von Hankel (6) und Buff (7), welche jenen Physikern kaum unbekannt geblieben sein konnten, sind dadurch bestätigt, aber durch keine neuen Thatsachen vermehrt oder auch nur vervollständigt worden. Den theoretischen Ge- Electricität bei der Verbrennung.

(1) Compt. rend. XXXIX, 1203. — (2) Phil. Mag. [4] VII, 47; VIII, 399; Arch. ph. nat. XXV, 276; XXVII, 240; im Auszug Ann. ch. phys. [3] XLII, 409. — (3) Phil. Mag. [4] VIII, 399; Instit. 1854, 292; Arch. ph. nat. XXVII, 235; Compt. rend. XXXIX, 258 — (4) Compt. rend. XXXVIII, 731; Instit. 1854, 133; Arch. ph. nat. XXVI, 67. — (5) Ann. ch. phys. [3] XLII, 406. — (6) Jahresber. f. 1850, 237. — (7) Jahresber. f. 1851, 270.

Electricität bei der Verbrennung.

sichtspunct betreffend hält Grove im Wesentlichen bei der schon von Pouillet aufgestellten Hypothese, dafs ein chemischer Effect, nämlich der Act der Verbrennung, die Quelle der electrischen Bewegung sei, deren Richtung durch die an der Grenze zwischen Sauerstoff einerseits, Kohle, Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff andererseits stattfindenden chemischen Einwirkung gegeben werde.

Dieser Ansicht widersprechen jedoch ganz entscheidende Thatsachen, unter welchen wir insbesondere die Gleichartigkeit im Verhalten verbrennlicher und nicht verbrennlicher Körper hervorheben. Bildet man z. B. einen geschlossenen Kreis von Leitern, in welchen heifse Luft eingeht, wie Platin, Kohle, Luft, Platin, und hat die Berührungsstelle von Luft zu Kohle eine hohe Temperatur angenommen, so entsteht eine electrische Bewegung von Kohle zu Luft. Hat dagegen die Berührungsstelle des Platins mit Luft die höhere Temperatur angenommen, so wird umgekehrt die positive Electricität vom Platin zur Luft getrieben. Kaum weniger überzeugend ist die folgende Erscheinung. Stellt man einen nur am oberen Ende brennenden Kohlencylinder auf den Deckel des Condensators, während die untere Platte zur Erde abgeleitet ist, so stellt sich die Ladung nur äufserst langsam ein. Wird aber zugleich eine abgeleitete Metallplatte nahe über die brennende Stelle gehalten, so wird der Condensator in wenigen Augenblicken aufs Maximum geladen. Der Verbrennungseffect war in beiden Fällen gleich; dieser konnte folglich nichts zur Ladung beigetragen haben. Er vermittelte nur den Temperaturunterschied an zwei Stellen eines geschlossenen Kreises von Leitern. Endlich hat Buff (1) gezeigt, dafs electrische Ketten zwischen Metallen und heifsen Gasen, z. B. zwischen Platin, Weingeistdämpfen und Luft, unter Umständen gebildet werden können, wobei ein Verbrennungsprocefs ganz ausgeschlossen ist, ohne dafs die Richtung der Erregung dadurch geändert wird.

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 276.

Eine Abhandlung theoretischen Inhaltes über die Verschiedenheiten, welche sich in den electrischen Wirkungen der Säule und der Maschine zeigen, hat Du Moncel (1) mitgetheilt. Beziehungen zwischen Säule und Maschine.

Buff (2) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs Multiplicatorgewinde mit weiter innerer Höhlung, durch passende Auswahl einer astatischen Nadel, in Galvanoscope von verhältnifsmäfsig grofser Empfindlichkeit verwandelt werden können. Das Drehungsmoment des astatischen Systems, bezogen auf den Erdmagnetismus, ist nämlich von dem Unterschiede der magnetischen Momente beider Nadeln, bezogen auf die magnetische Kraft der Windungen dagegen ist es hauptsächlich vom Momente der inneren Nadel abhängig. Alles kommt also darauf an, dafs für einen gegebenen Unterschied beider Momente der inneren Nadel ein möglichst grofses Moment ertheilt werde. Galvanoscop.

Zur theoretischen Begründung der Gaugain'schen Tangentenbussole hatte sich Bravais (3) des höheren Calculs bedient. V. Pierre (4) hat nun dasselbe auch elementar, durch eine Annäherungsrechnung bewiesen. Tangentenbussole.

Bosscha (5) empfiehlt den Gebrauch des Differentialgalvanometers (6), welches ohne Grund bei einigen Physikern in Miscredit gekommen sei. Es sei allerdings schwer, wenn überhaupt möglich, durch genaue Legung der Windungen eine absolute Gleichheit der Wirkungen beider Drähte zu erreichen, allein dessen bedürfe es auch gar nicht. Um z. B. mittelst des Differential-Galvanometers Widerstände zu bestimmen, könne jede der Empfindlichkeit des Instrumentes entsprechende Genauigkeit erreicht werden, sobald man nur die beiden zu vergleichenden Widerstände in denselben Zweig einschalte. In dem einen Zweig befinde sich Differential-Galvanometer.

(1) Compt. rend. XXXIX, 927; Instit. 1854, 385. — (2) Ann. Ch. Pharm. XC, 1. — (3) Jahresber. f. 1853, 268. — (4) Wien. Acad. Ber. XIII, 527; Pogg. Ann. XCIV, 165. — (5) Pogg. Ann. XCIII, 392. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 288.

Differenzial-Galvanometer. z. B. ein Rheostat, durch dessen Drehung die Nadel sich auf Null einstellen lasse. Nachdem diefs geschehen, werde in denselben Zweig ein zu messender Widerstand eingeschaltet, dann durch Zurückdrehen des Rheostats die Nadel wieder auf Null gestellt, so sei der gesuchte Widerstand durch die Länge des aus dem leitenden Kreise herausgenommenen Regulatordrahts bestimmt. Dabei habe diese Methode, da sie sich auf eine Differential-Wirkung gründe, den Vorzug, von den kleinen, fast nie fehlenden Schwankungen der Stromstärke unabhängig zu sein. — Die Drehungsmomente, welche die Windungen beider Drahtsysteme, wenn sie von der Stromeinheit durchflossen werden, auf die Nadel ausüben, sind, wie schon bemerkt, gewöhnlich nicht gleich. Es ist daher auf der einen Seite ein Drahtzusatz nothwendig, um die Nadel auf Null zu stellen. Wenn man dann in beide Zweige Drähte von gleicher Dicke und von demselben Metalle einschaltet, und für beide solche Längen wählt, dafs die Nadel wieder auf Null kommt, so erfährt man aus dem Längenverhältnisse dieser Drähte das Verhältnifs der Drehungsmomente der beiden Systeme von Windungen. Bosscha macht darauf aufmerksam, dafs eine grofse Verschiedenheit im Werthe dieser Drehungsmomente mit Vortheil benutzt werden kann, um grofse Leitungswiderstände, für welche die Länge des Regulatordrahts nicht mehr ausreicht, gleichwohl genau zu messen. Er empfiehlt defshalb, die beiden Gewinde des Differential-Galvanometers in verschiedene, beliebig zu combinirende Stücke zu theilen.

Galvanische Apparate. Billet (1) hat die von Zeichnungen begleitete Beschreibung verschiedener Apparate mitgetheilt, deren er sich in seinen Vorlesungen über Galvanismus bedient, um das Gelingen der Versuche zu sichern und die Anstellung derselben zu erleichtern. Es ist zu vermuthen, dafs er

(1) Ann. ch. phys. [3] XLII, 168.

selbst späterhin die meisten dieser Apparate zur Seite stellen wird.

Strom-wender.

Ein sehr bequemes Hülfsmittel, die Richtung electrischer Ströme umzukehren, ist der von Reusch (1) angegebene *Stromwender*. Hinsichtlich der Einrichtung dieses Apparates, die sich ohne Zeichnungen nicht verständlich machen läfst, müssen wir auf die Quelle verweisen.

Galvanische Kette.

Laborde (2) hat eine, nach seiner Meinung verbesserte, Anordnung der Zink-Kupferkette beschrieben. Ein cylindrisches Gefäfs von Kupfer, mit Kupfervitriol gefüllt, ist mit verdünnter Schwefelsäure umgeben, in welche das Zink eintaucht, das andererseits wieder mit einem Silber- oder Kupferstreif in Berührung steht, der in die Kupferlösung eingetaucht ist. Die Vorzüge dieser Anordnung sollen darin bestehen, dafs das Kupfer sich allmälig auflöst und dafs die Lösung sich nicht mit der Schwefelsäure mischen kann. Man sieht leicht, dafs hier die constante auf die einfache Zink-Säure-Kupferkette zurückgeführt ist.

Liebig hat den Gebrauch einer sehr concentrirten Lösung von Eisenchlorid an der Stelle der Salpetersäure in der Zink-Kohlenkette empfohlen. Bei näherer Untersuchung dieser Kette fand Buff (3), dafs, um mit Eisenchlorid von Syrupconsistenz eine constante Kette zu erhalten, demselben einige Procent Salzsäure beigemischt werden müssen und dafs man dabei das Zink am Besten in Kochsalzlösung taucht. Eine so gebildete Kette zeigt für gleiche Dimensionen eine gröfsere Beständigkeit, sowohl in Beziehung auf Dauer, wie auf den Umfang der Stromstärken, als die Daniell'sche Kette, steht jedoch der gewöhnlichen Bunsen'schen nach. Eben so steht sie zwischen den beiden andern genannten in Beziehung auf ihre electromotorische Kraft. Setzt man die Kraft der von

(1) Pogg. Ann. XCII, 651. — (2) Arch. ph. nat. XXVI, 352. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCII, 117; Phil. Mag. [4] IX, 139; Arch. ph. nat. XXVIII, 231; J. pharm. [3] XXVII, 154.

Galvanische Kette. Buff beschriebenen Abänderung der Daniell'schen Kette (1) gleich der Einheit, so ist diejenige

der Salpetersäure-Kohlenkette = 1,8167
der Eisenchlorid-Kohlenkette = 1,3958
der Daniell'schen Kette = 1,0260

Das Eisenchlorid wird während des Gebrauchs in Eisenchlorür verwandelt. Die Beständigkeit der Kette hört auf, wenn dieser Reductionsprocefs gröfstentheils vollendet ist. Die Eisenchloridkette empfiehlt sich insbesondere als Ersatz für die Daniell'sche in geschlossenen Räumen.

In den verschiedenen Werken, in welchen die Eigenschaften der galvanischen Ketten abgehandelt werden, vermifst Petruschefsky (2) eine ausführliche Darstellung und Erklärung der Veränderungen der Stromstärken, wie sie durch die Zeit und durch die Zersetzungen der in den Elementen gebrauchten Flüssigkeiten bedingt werden. Er hat sich defshalb mit einer Reihe von Versuchen beschäftigt, deren Ziel, wie er sagt, gewesen ist, die Eigenthümlichkeiten der hierbei sich zeigenden Erscheinungen darzulegen und wo möglich die Ursachen der Veränderungen der Stromstärke zu bezeichnen. Seine vorläufigen Mittheilungen beschränken sich indessen auf Beschreibungen von dem Wesen der Sache nach allgemein bekannten Versuchen über die wechselnde Stromstärke der Zink-Kupferkette.

Becquerel d. ä. (3) hat über die Principien, von welchen nach seinen theoretischen Anschauungen die Electricitätsentwicklung in galvanischen Ketten abhängig ist, eine sehr umfangreiche Abhandlung mitgetheilt. Am Schlusse derselben giebt er in kurzen Sätzen eine Uebersicht des Inhaltes dieser Untersuchung, welcher in allen wesentlichen Puncten mit dem über die Grundsätze der chemisch-electrischen Theorie bereits Bekannten überein-

(1) Jahresber. f. 1852, 263. — (2) Petersb. Acad. Bull. XI, 342. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLII, 385; Compt. rend. XXXVIII, 757; Instit. 1854, 141; Arch. ph. nat. XXVII, 325; Phil. Mag. [4] VIII, 76.

stimmt, und als leitenden Gedanken enthält, dafs durch die Bildung von jeder Art chemischer Verbindungen Electricität entwickelt werde, während durch die Zersetzung von Verbindungen entgegengesetzt electrische Erregungen entstehen. — Als im Widerspruche mit der Volta'schen Theorie betrachtet Becquerel, dafs man eine electrische Kette aus lauter Flüssigkeiten bilden und damit einen Strom erzeugen kann. Man mufs hieraus schliefsen, dafs Becquerel mit dem Kern der Volta'schen Theorie nur unvollkommen bekannt ist.

Gaskette.

Viard (1) hat seine Studien (2) über die electrochemische Bedeutung des Sauerstoffs fortgesetzt. Bemerkenswerthe neue Resultate hat er auch diefsmal nicht mitgetheilt.

Leitungsvermögen.

Vor mehreren Jahren glaubte Wartmann gefunden zu haben, dafs die Einwirkung des Magnetismus auf das electrische Leitungsvermögen eiserner Drähte ohne Einflufs sei (3). Dasselbe ist jetzt durch Versuche von Edlund (4) bestätigt worden.

Saweljeff (5), über dessen Messungen des Leitungswiderstandes concentrirter Kupfervitriollösungen in Behältern von besonderer Gestalt schon voriges Jahr berichtet worden ist, hat seitdem den Fall untersucht, wenn die Flüssigkeit sich in einem parallelepipedischen Gefäfse befindet und durch Electroden begränzt ist, von denen die eine senkrecht, die andere geneigt zu der Länge der Schicht gestellt ist, so dafs der horizontale Querschnitt der Flüssigkeitsschicht ein Trapez vorstellt. Er fand in diesem Falle einen Widerstand, kleiner als denjenigen, der eintreten mufste, wenn die zweite Platte ebenfalls senkrecht zu der Länge der Schicht, und ihre vorherige geneigte

(1) Ann. ch. phys. [3] XLII, 5; im Ausz. Arch. ph. nat. XXVII, 318. — (2) Jahresber. f. 1852, 266. — (3) Jahresber. f. 1850, 247. — (4) Pogg. Ann. XCIII, 315; Arch. ph. nat. XXVII, 243. — (5) Petersb. Acad. Bull. XII, 202,

Lage in der Mitte durchkreuzend, so gestellt worden wäre, dafs das dadurch gebildete Rechteck genau denselben Inhalt erhielt, als das vorher erwähnte Trapez.

Die Erklärung dieses Verhaltens ergiebt sich aus der von Sawelieff gemachten Wahrnehmung, dafs bei geneigter Stellung der negativen Electrode der Kupferniederschlag sich hauptsächlich an dem der positiven Electrode zunächst stehenden Ende der geneigten Platte bildete. Eben so wurde dieses Ende, wenn die geneigte Platte als positive Electrode diente, am stärksten angefressen.

Veränderungen der Leitfähigkeit durch Erwärmung.

Die Körper zerfallen hinsichtlich der Aenderungen, welche ihre Fähigkeit, die Electricität zu leiten, durch Temperaturerhöhung erfährt, bekanntlich in zwei Klassen : in solche, deren Leitfähigkeit durch Erwärmung vermindert, und in solche, bei welchen sie erhöht wird. Zu den ersteren zählen vorzugsweise die Leiter unter den einfachen Stoffen, zu den letzteren im Allgemeinen die zusammengesetzten Körper. Die Metalloïde sind meistens Nichtleiter. So verhalten sich Schwefel und Phosphor auch im flüssigen Zustande. Dasselbe gilt für Brom und flüssiges Chlor. Bei dem Jod war es aber bisher ungewifs geblieben, ob es nicht, geschmolzen, ein Leiter werde. Beetz (1) hat nun gezeigt, dafs dasselbe in seinem Verhalten von dem der ihm verwandten Metalloïde nicht abweicht. Zwar liefs das gereinigte, geschmolzene Jod den electrischen Strom in sehr geringem Mafse durch, da jedoch die eingetauchten Platindrähte zugleich polarisirt worden waren, so liefs sich nicht bezweifeln, dafs das Jod, trotz der auf seine Reinigung verwendeten Sorgfalt, noch Spuren fremdartiger Beimengungen enthielt, oder vielleicht auch, dafs deren Bildung im Laufe des Versuches nicht zu verhindern war.

Unter den zusammengesetzten Körpern giebt es viele, die, ähnlich dem Eise, im festen Zustande zu den schlech-

(1) Pogg. Ann. XCII, 452; Phil. Mag. [4] VIII, 191; Ann. ch. phys. [3] XLII, 247; im Ausz. Arch. ph. nat. XXVII, 180; Instit. 1855, 74.

ten Leitern und sogar zu den Isolatoren, im flüssigen Zustande aber zu den Leitern gehören. Fast alle diese Körper erhalten mit der Leitfähigkeit zugleich die Eigenschaft der electrischen Zersetzbarkeit. Nur einige wenige Verbindungen glaubte Faraday von dieser Regel ausnehmen zu müssen. Die wichtigsten derselben sind : Schwefelsilber, Quecksilberjodid und Fluorblei. Das Schwefelsilber gehört indessen, wie schon vor einigen Jahren Hittorf (1) bewiesen hat, nicht zu den Ausnahmen. Dasselbe ist jetzt in Betreff der beiden andern von Beetz (2) dargethan worden. Das Quecksilberjodid scheint dabei in Jod und Quecksilberjodür zerlegt zu werden, eine Zersetzungsweise, welche, wenn auch an und für sich nicht unwahrscheinlich, doch bisher ohne Analogieen da steht und aus diesem Grunde wohl ein ausführlicheres Studium verdiente. Veränderungen der Leitfähigkeit durch Erwärmung.

Auch das Glas wird bekanntlich bei erhöheter Temperatur ein ziemlich guter Leiter. Es schliefst sich dann, wie aus gleichzeitigen, in den Hauptresultaten übereinstimmenden Untersuchungen von Beetz (in der eben erwähnten Arbeit) und Buff (3) hervorgeht, dem electrischen Verhalten anderer zusammengesetzter Körper aufs vollkommenste an.

Die Spuren beginnender electrischer Zersetzung zeigen sich bei dem Glase am deutlichsten durch die eintretende Polarisation, lange bevor es schmilzt, und von dem Augenblicke an, da es galvanische Ströme merklich durchläfst, was bei Temperaturen über 200° geschieht. Die electrische Polarisation des zwischen gleichartigen Metallbelegungen, z. B. zwischen Platindrähten oder zwischen Quecksilber eingeschlossenen und die Electricität leitenden Glases, hat übrigens die gröfste Analogie mit derjenigen eines feuchten Leiters. Sie vermindert die anfängliche Stärke des durch-

(1) Jahresber. f. 1851, 278; im Ausz. auch Arch. ph. nat. XXVII, 178. — (2) In der S. 250 angef. Abhandl. — (3) Ann. Ch. Pharm. XC, 257; Phil. Mag. [4] VIII, 12; Instit. 1854, 368; Arch. ph. nat. XXVI, 324; Ann. ch. phys. [3] XLII, 125.

Veränderungen der Leitfähigkeit durch Erwärmung.

geleiteten Stroms, wächst innerhalb gewisser Grenzen mit der Stromstärke und ist, als electromotorische Gegenkraft betrachtet, bei den stärkeren Hitzegraden auffallend geringer, als bei weniger starker Erwärmung. Gleichwohl vermehrt sich die von ihrem jedesmaligen Maximum abhängige Stromstärke mit der Erhitzung des Glases, weil der Leitungswiderstand desselben bei erhöhter Temperatur viel schneller abnimmt, als die Polarisation. Es ist, wie man hieraus erkennt, unmöglich, diese Polarisation mit der Erscheinung der Ladung einer Leidener Flasche zu verwechseln. Ohne Frage ist sie vielmehr die Folge einer theilweisen Zersetzung des Glases, oder, so lange dasselbe nur wenig erweicht ist, einer im Sinne der Zersetzung herbeigeführten Richtung seiner Bestandtheile. Für das letztere spricht das anscheinend tiefe Eingreifen, so wie die Hartnäckigkeit, womit der einmal hervorgebrachte Polarisationszustand bei nicht geschlossener Kette sich erhält. Das was bei der Leidener Flasche »die rückständige Ladung« genannt wird, ist höchst wahrscheinlich eine verwandte Erscheinung (vgl. S. 232 dieses Berichtes).

Die grofse Aehnlichkeit im Verhalten des erhitzten Glases mit dem eines feuchten Leiters liefs seine Fähigkeit voraussehen, den letzteren in der electrischen Kette vertreten zu können; und in der That ist diese Uebereinstimmung so grofs, dafs, gleiche Erwärmung an den Berührungsstellen vorausgesetzt, man die Richtung der Erregung in einer derartigen Kette voraussagen kann. Ein einfaches electrisches Paar gebildet aus Zinkamalgam mit Braunstein und Glas, zeigt sogar fast genau dieselbe electromotorische Kraft, wie die Zink-Braunstein-Wasserkette. Mehrere einfache Glasketten lassen sich zu einer Säule vereinigen, und man kann dadurch ihre Spannungswirkungen verstärken. Es ist bemerkenswerth, dafs die Wirksamkeit der Glassäule, wenn man dünne Glasplatten dazu wählt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, nur viel langsamer sichtbar wird.

Die Glasketten, einfache und zusammengesetzte, sind im Wesentlichen nichts anderes, als galvanische Ketten. Das Glas verhält sich dabei wie jeder andere Electrolyt, der einer höheren Temperatur bedarf, um leitend und flüssig zu werden, wie z. B. Chlorblei oder Schwefelsilber, oder auch wie das Eis, wenn man von Temperaturen unter Null ausgeht. Diesen Gesichtspunct hat Becquerel d. ä. (1), der sich gleichzeitig mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigte, offenbar verkannt, indem er bei Ketten dieser Art, welche er im Principe unterscheiden zu müssen glaubt und für die er daher den Namen *pyro-electrische Ketten* in Vorschlag bringt, der Oxydation des einen Metalls durch den Sauerstoff der Luft eine Rolle zuschreibt.

Veränderungen der Leitfähigkeit durch Erwärmung.

Die Leitfähigkeit der Glasmasse ist bei verschiedenen Glassorten nicht gleich. Man findet welche, die schon bei gewöhnlicher Temperatur die Maschinenelectricität durchlassen. Aber auch gut isolirendes Glas beginnt dieselbe bei 40° zu leiten und verliert bei Temperaturen über 100° sein Isolirungsvermögen fast ganz. Der galvanische Strom erfordert eine Temperatur von wenigstens 200°. Von dieser Temperatur an konnte das Leitungsvermögen des Glases gemessen werden. Man fand dasselbe anfangs mit grofser Schnelligkeit, dann aber allmälig langsamer zunehmen. Z. B. von 200 auf 300 Grad vermehrte sich dasselbe um das 150-fache, von 300 auf 400 Grad aber nur auf das Doppelte.

Leitungsvermögen der Flamme.

Mit Rücksicht auf ältere Erfahrungen, so wie auch auf eigene Beobachtungen gestützt, hat Buff (2) die Ursachen der die Electricität zerstörenden Kraft der Flamme in folgender Weise zusammengestellt : Nicht nur der sichtbare, glühende Kern der Flamme, sondern auch ein grofser Theil der von ihr aufsteigenden, noch heifsen, wenn auch nicht mehr glühenden Gase sind, obschon in abnehmendem Grade, als Leiter der Electricität zu betrachten. In Berührung

(1) Compt. rend. XXXVIII, 905; Instit. 1854, 186; Arch ph. nat. XXVI, 173. — (2) Ann. Ch. Pharm. XC, 9; Arch. ph. nat XXVI, 355.

Leitungsvermögen der Flamme.

mit einem anderen Leiter theilt daher die Flamme Electricität mit, oder empfängt, je nachdem sie selbst oder der andere Körper electrisch ist. Ist die Flamme mit Electricität behaftet, so wird dieses Fluidum durch die von ihr austretenden Theile nach allen Richtungen und mit einer der Dichtigkeit desselben entsprechenden Kraft zerstreut. Die Wirksamkeit der Flamme gleicht hier derjenigen einer Spitze, unterscheidet sich aber von dieser durch den sehr wesentlichen Umstand, dafs die Theile der Flamme mit der Leitfähigkeit die Eigenschaft vollkommener Beweglichkeit verbinden. Es ist somit klar, dafs die Bestandtheile ihrer Umfangsfläche, wie gering sie auch electrisirt sein mögen, sich wechselseitig abstofsen und von einander entfernen müssen. Die Flamme besitzt hierdurch vor einer Metallspitze den Vorzug, Electricität in dem Luftraum zerstreuen zu können, so lange sie überhaupt noch damit behaftet ist, oder sie verhält sich wie eine Spitze von unendlicher Feinheit.

Umspült die Flamme einen geladenen Isolator, so zieht die Electricität desselben alsbald das ungleichartige Fluidum aus der Flamme an, und dieses wird in Folge dieser Anziehung, so wie der wechselseitigen Abstofsung seiner eignen Theile, mit beschleunigter Bewegung zu dem die vertheilende Wirkung ausübenden Leiter getrieben. Eine gute Ableitung der Flamme steigert wie begreiflich diesen Effect. Darin liegt der Grund der fast augenblicklichen und vollständigen Entladung eines electrisirten Isolators unter dem Einflusse der Flamme.

Glimmende Körper, welche Leiter der Electricität sind, wie glimmender Schwamm, Rauchkerzen, glühende Kohlen, verhalten sich ähnlich der Flamme, weil sich auch von ihnen flüchtige, glühende und dadurch leitende Theile erheben. Glühende Metalle vermögen ähnliche Wirkungen in dem Grade, wie brennende und zugleich heifses Gas ausströmende Körper, nicht hervorzubringen, weil die an einem glühenden Metalle vorübergehenden Lufttheile die-

jenige Temperatur, wodurch sie in gute Leiter verwandelt werden, erfahrungsmäfsig nur schwer annehmen.

Leitungswiderstand der Erde.

Eine Notiz über den Leitungswiderstand der Erde von Matteucci (1) enthält nur Hinweisungen auf seine frühere Arbeit über denselben Gegenstand (2).

Electromotorische Kraft.

J. Regnauld (3) hat eine Methode beschrieben, electromotorische Kräfte zu messen. Sie besteht im Wesentlichen darin, dieselben mittelst thermoelectrischer Ketten zu compensiren. Mit Recht bemerkt Poggendorff (4), dafs derselbe Zweck weit vollkommener und bequemer durch die von ihm gegebene Compensationsmethode erreicht werden kann. Eine Anwendung, welche J. Regnauld (5) von seiner Methode zu machen versuchte, die Kraft des Muskelstroms zu bestimmen, mufs als gänzlich misglückt betrachtet werden.

Gaugain (6) rügt an dieser Methode die Veränderlichkeit in der Gröfse der Kraft eines thermoelectrischen Paares, wodurch dasselbe als ein sicherer Ausgangspunct für die Einheit der Messungen nicht dienen könne. Bei der Kraft der thermoelectrischen Wismuth-Kupferkette, deren Löthstellen, die eine auf 0°, die andere auf 100°, erhalten werden, findet er Schwankungen von 12 bis 14 pC. des mittleren Werthes.

Polarisation

Becquerel d. ä. (7) hat zwei sehr complicirte Apparate beschrieben, welche dazu dienen sollen, electrisch-polarisirte Platinplatten zu depolarisiren. Beide Einrichtungen beruhen auf einer abwechselnden Umkehrung der Stromesrichtung im Inneren der Zersetzungszelle. — Ein im Princip ähnlicher Apparat ist von Koosen (8) angegeben worden.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLI, 173. — (2) Jahresber. f. 1851, 278. — (3) Compt. rend. XXXVIII, 38; Arch. ph. nat. XXV, 278. — (4) Pogg. Ann. XCI, 628. — (5) Compt. rend. XXXVIII, 890; Arch. ph. nat. XXVII, 47; Instit. 1854, 205. — (6) Compt. rend. XXXVIII, 628; Instit. 1854, 127. — (7) Compt. rend. XXXVIII, 238; Instit. 1854, 49; mit Zeichnungen in Ann. ch. phys. [3] XLII, 389. — (8) Pogg. Ann. XCI, 546.

Electrolyse. Die electrische Zersetzung der Salzlösungen ist von Almeida (1) studirt worden. Aus seiner Arbeit, die bis jetzt nur im Auszuge mitgetheilt ist, zieht er Folgerungen, die nicht das geringste Bemerkenswerthe bieten.

In der Absicht, die Richtigkeit des electrolytischen Gesetzes zu prüfen, hat Soret (2) eine Reihe von Electrolysen von Kupfersalzen angestellt, welche innerhalb der Grenzen seiner Versuche jenes Gesetz bestätigen. Seine Kupfersalze, um sie in erforderlicher Reinheit zu erhalten, wurden aus galvanischem Kupfer dargestellt. Zersetzt wurden dieselben zwischen Platindrähten. Die Flüssigkeit wurde dadurch zwar nach und nach sauer; Soret fand jedoch nicht, dafs diefs einen merklichen Einflufs auf das Resultat hatte. Das abgeschiedene Kupfer, welches sich als fester Ueberzug am Platindraht anlegte, wurde nach Beendigung des Versuchs einige Augenblicke mit destillirtem Wasser gewaschen, dann mit Löschpapier rasch getrocknet und gewogen. Der Strom ging immer durch zwei Salzlösungen zugleich, von welchen die eine in reinem Wasser bis zur Sättigung bei gewöhnlicher Temperatur gelöstes schwefels. Kupfer war. Der daraus gebildete Niederschlag diente als Ausgangspunct zur Vergleichung, gleichsam als Mafs der Electricitätsmenge. Untersucht wurden: Lösungen von schwefels. Kupfer von gleichem und ungleichem Concentrationsgrade, von neutralem salpeters. Kupfer, von saurem phosphors. und von essigs. Kupfer. Mischungen von Kupfersalzen mit anderen Metallsalzen verhielten sich wie reine Kupfersalze, wenn die anderen Metalle leichter oxydirbar waren, als das Kupfer, wie Kalium, Natrium, Baryum, Kobalt, Zink, Cadmium. Eisenoxydulsalze und, wiewohl in geringerem Grade, auch Manganoxydulsalze machten scheinbar eine Ausnahme, weil sich während des Zer-

(1) Compt. rend. XXXVIII, 682; Instit. 1854, 119; J. pr. Chem. LXII, 129. — (2) Compt. rend. XXXIX, 504; Instit. 1854, 322; vollständiger Arch. ph. nat. XXVII, 113; Ann. ch. phys. [3] XLII, 257.

setzungsprocesses stets Oxydsalze bildeten, worin das Kupfer etwas auflöslich ist. Die Niederschläge aus heifsen Lösungen des schwefels. Kupfers entsprechen nicht genau dem electrolytischen Gesetze, weil, wie Soret bemerkte, das Kupfer in dieser heifsen Flüssigkeit etwas löslich war. In den Lösungen des salpeters. Kupfers mufste das Auftreten freier Säure vermieden werden. Electrolyse.

Wenn verdünnte Schwefelsäure in zwei Voltametern gleichzeitig, in dem einen bei niedriger Temperatur, in dem anderen erhitzt, zersetzt wird, so entwickelt sich, wie Soret (1) beobachtet hat, aus der kalten Flüssigkeit stets etwas weniger Gas, als aus der heifsen. Diese Thatsache ist übrigens, wie der Beobachter selbst hervorhebt, durch eine frühere Untersuchung Meidinger's (2) erklärt.

Auch Jamin (3) und F. Leblanc (4) haben Versuche über Anomalieen bei der Wasserzersetzung mitgetheilt, welche aus der eben erwähnten, früheren Arbeit Meidinger's theils schon bekannt, theils leicht zu erklären waren. Aus der Abhandlung Jamin's heben wir den folgenden Versuch hervor.

Wasserstoff, durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure entwickelt, und dasselbe Gas electrolytisch aus verdünnter Schwefelsäure dargestellt, wurden neben einander, aber in verschiedenen Glasglocken über destillirtem Wasser abgeschlossen, dann in jede Glocke ein Platindraht, beide von genau gleicher Beschaffenheit, gebracht und bis in den Gasraum gehoben. Man bemerkte, dafs von dem durch Electrolyse erhaltenen Wasserstoffgase nach und nach ein Theil, jedoch nur bis zu einer gewissen, veränderlichen Grenze hin verschwand. Dieses Verhalten, wofür

(1) Compt. rend. XXXVIII, 445; Instit. 1854, 92; Arch. ph. nat. XXV, 175. 263; Phil. Mag. [4] VII, 459; J. pr. Chem. LXII, 40. — (2) Jahresber. f. 1853, 281; auch Arch. ph. nat. XXV, 170. — (3) Compt. rend. XXXVIII, 390. 443; Instit. 1854, 91. 92; Arch. ph. nat. XXV, 275. 380; Phil. Mag. [4] VII, 526. — (4) Compt. rend. XXXVIII, 444; Instit. 1854, 92.

Electrolyse. Jamin keine genügende Erklärung fand, hatte auch Meidinger allemal dann beobachtet, wenn der electrolytische Wasserstoff aus einer Schwefelsäure ausgeschieden worden war, welche schon öfter zu electrischen Zersetzungen gedient hatte, folglich Wasserstoffhyperoxyd enthielt, durch dessen allmälige Zersetzung dem Wasserstoffgase etwas Sauerstoff beigemengt wurde.

Noch auffallendere Anomalieen, als bei der Electrolyse der verdünnten Schwefelsäure unter begünstigenden Umständen eintreten können, hat Foucault (1) bei der Zersetzung des chemisch reinen Wassers beobachtet, als er die zu Electroden verwendeten Platindrähte einander so nahe wie möglich gegenüberstellte. Die Menge des entwickelten Gases verminderte sich in diesem Falle sehr bedeutend und sank in einigen Versuchen bis auf $\frac{1}{16}$ derjenigen Gasmenge, die sich gleichzeitig aus verdünnter Schwefelsäure entband. Die Folgerungen, welche Foucault hieraus auf ein überwiegendes physikalisches (dem der Metalle ähnliches) Leitvermögen des reinen Wassers zog, haben de la Rive (2) und Despretz (3) widerlegt. Letzterer hat, um sich von dem grofsen Leitungswiderstande des reinen Wassers unabhängig zu machen, zur Zersetzung desselben electrische Säulen bis zu 500 Paaren angewendet. Mit diesen mächtigen Hülfsmitteln fand er, dafs Wasser und verdünnte Schwefelsäure von jedem Grade der Verdünnung ganz gleiche Zersetzungsmengen liefern, sobald nur die Entwicklungsdrähte hinlänglich weit von einander stehen, um die Gase getrennt auffangen zu können.

Physikalische Leitung in Flüssigkeiten. Despretz vermuthet nichts desto weniger, dafs ein, allerdings sehr kleiner, Theil des durch das Wasser gehenden electrischen Stroms physikalisch geleitet werde. Noch

(1) Arch. ph. nat. XXV, 180; Instit. 1854, 111; betreffend eine Reclamation der Priorität von A. Connell vgl. Phil. Mag. [4] VII, 426. — (2) Arch. ph. nat. XXVI, 134. — (3) Compt. rend. XXXVIII, 897; Arch. ph. nat. XXVI, 138.

bestimmter ist diese Ansicht wiederholt von Foucault (1) ausgesprochen worden. Die Versuche dieser Physiker, ihre Annahmen experimentell zu begründen, berechtigen jedoch, wie seitdem von Buff (2) dargethan worden ist, keineswegs zu jener Folgerung. Physikalische Leitung in Flüssigkeiten.

Als Beweis, dafs der Strom durch Flüssigkeiten nur electrolytisch geleitet werden könne, haben van Breda und Logeman (3) hervorgehoben, dafs die Stromstärke in reinem Wasser zunimmt, wenn man dasselbe erhitzt, während doch eine vorausgesetzte physikalische Leitfähigkeit desselben, ähnlich wie in Metallen, durch die Erhitzung hätte abnehmen müssen. Auch fanden sie, dafs der in einer Wasserspirale inducirte Strom die an den Enden dieser Spirale eingetauchten Platindrähte polarisirte; eine Thatsache, welche Faraday, der Entdecker der im Wasser inducirten Ströme, nicht wahrgenommen hatte, Matteucci (4) nicht auffinden konnte. Insbesondere hatte der zuletzt genannte Physiker aus seinen negativen Versuchen die Folgerung gezogen, dafs das Wasser kleine Mengen Electricität zu leiten vermöge, ohne zersetzt zu werden.

Auch Koosen (5) hat sich für eine physikalische Leitfähigkeit des Wassers ausgesprochen. Es scheint, sagt er, allgemein angenommen zu sein, dafs der galvanische Strom nicht durch eine Flüssigkeit geleitet werden könne, ohne dieselbe zu zersetzen. Diese Annahme ist durchaus unrichtig, denn es ist möglich, durch jede den Strom leitende Flüssigkeit eine beliebige Menge Electricität gehen zu lassen, ohne die geringste mefsbare chemische Aenderung in der Flüssigkeit hervorzubringen, wenn man den Kunstgriff gebraucht, den Strom in schneller Folge alterniren zu lassen, so dafs sich immer die entgegengesetzten chemischen

(1) Arch. ph. nat. XXVI, 126; vgl. Jahresber. f. 1853, 281. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 5. — (3) Phil. Mag. [4] VIII, 465; Arch. ph nat. XXVIII, 35; Instit. 1855, 95. — (4) Arch. ph. nat. XXVI, 56. — (5) Pogg. Ann. XCI, 546.

Wirkungen desselben in der Flüssigkeit sofort aufheben, während in den übrigen Leitern der Strom gleich gerichtet bleibt. — Gegen solche Beweise mufs jeder Widerspruch verstummen.

Wasserzersetzung. Die galvanische Wasserzersetzung, zu dem besonderen Zwecke, um die entwickelten Gase zur Hervorbringung eines glänzenden und gleichförmig anhaltenden Kalk-Lichtes zu benutzen, hat Callan (1) zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Zugleich hat derselbe verschiedene, nach seiner Meinung neue und zweckdienliche Geräthschaften beschrieben. Seine sehr weitläufige Abhandlung enthält nicht das geringste Bemerkenswerthe.

Wärmeentwicklung in Stromleitern. Das eigenthümliche Verhalten dünner Platindrähte, unter dem Einflusse ein und desselben electrischen Stroms ungleich erwärmt zu werden, je nachdem sie von Gasen von ungleicher Dichtigkeit umgeben sind, ist bekanntlich zuerst von Clausius (2) in befriedigender Weise erklärt worden. Viard (3) hat für nützlich gehalten, jene aus der Theorie geschöpfte Erklärung auch auf experimentellem Wege zu bewähren. Durch seine zu diesem Zwecke angestellten Versuche ist es ihm gelungen, darzuthun, dafs der Draht in demjenigen Gase, worin er sich stärker erhitzte, auch wirklich in demselben Verhältnisse einen gröfseren Leitungswiderstand zeigte. De la Rive (4), indem er diese Arbeit bespricht, erinnert gelegentlich an die älteren Versuche von Rommy-Robinson, wonach der Leitungswiderstand von Platin- und Kupferdrähten stufenweise bis zum Schmelzen zunimmt.

Die experimentellen Untersuchungen Favre's (5) über den Wärmeeffect der galvanischen Kette, von welchen man zur Zeit unserer letzten Berichterstattung nur durch Aus-

(1) Phil. Mag. [4] VII, 73. — (2) Jahresber. f. 1852, 278. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 304; im Ausz. Compt. rend. XXXIX, 904; Instit. 1854, 382; Arch. ph. nat. XXVII, 265. — (4) Arch. ph. nat XXVII, 269. — (5) Jahresber. f. 1853, 285.

züge Kenntnifs hatte, sind jetzt vollständig mitgetheilt worden (1). Sie erstrecken sich auf das Verhalten eines einzigen galvanischen Elementes, gebildet aus amalgamirtem Zink, Platin und verdünnter Schwefelsäure, dessen Leitungswiderstand durch Platindrähte von ungleicher Länge und Dicke geändert wurde. Für jeden veränderten Schliefsungsbogen wurde die Wärmeentwicklung im Ganzen und nach Ausschlufs des Schliefsungsbogen gemessen. Die Menge bewegter Electricität oder der Zinkverbrauch wurde nach dem Volume des gleichzeitig ausgeschiedenen Wasserstoffgases berechnet. Die in den verschiedenen Theilen der Kette erzeugten Wärmeeffecte zusammengenommen blieben für gleichen Zinkverbrauch stets gleich; in der Art jedoch, dafs die auf den Schliefsungsbogen fallende Wärmeentbindung mit dem Widerstande desselben verhältnifsmäfsig zunahm.

Wärmeentwicklung in Stromleitern.

Unzweifelhaft würde für ein beliebiges anderes galvanisches Paar ein ähnliches Resultat gefunden worden sein; d. h. eine jede einzelne electrische Kette von gegebener Kraft wird, wie man auch ihren Leitungswiderstand verändern mag, in ihrem ganzen Umfange für gleichen Zinkverbrauch immer auch eine gleiche Wärmemenge erzeugen. Diefs steht vollkommen im Einklange mit der Theorie. Unstatthaft dagegen, weil im Widerspruche mit der Theorie, ist die Folgerung : dafs in verschiedenen galvanischen Ketten für gleichen Zinkverbrauch eine gleiche Wärmeentwicklung auch dann eintreten müsse, wenn die electromotorischen Kräfte der einzelnen Paare ungleich sind; dafs z. B. in einer einfachen Daniell'schen Kette dieselbe Wärme frei werde, wie für gleiche Stromstärke und Dauer der Schliefsung in dem von Favre untersuchten Paare.

(1) Ann. ch. phys. [3] LX, 293; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 190; Sill. Am. J. XVIII, 124. Auf eine Fortsetzung dieser Untersuchung, von welcher bis jetzt nur die Resultate angekündigt sind (Compt. rend. XXXIX, 1212; Instit. 1855, 3), kommen wir nach dem Erscheinen der vollständigeren Abhandlung zurück.

Wärmeentwicklung in Stromleitern.

Diese Folgerung ist dessenungeachtet gezogen worden. Favre hielt sich dazu berechtigt, weil er bei einer früheren, mit Silbermann gemeinschaftlich ausgeführten Arbeit durch directe Bildung des schwefels. Zinks fast genau dieselbe Wärmeentwicklung erhalten hatte, welche sich ihm jetzt bei der auf electrischem Wege bewirkten Auflösung ergab. Zur Erklärung dieser gewifs nur zufälligen Uebereinstimmung dürfte vielleicht die Bemerkung dienen, dafs die sogenannte chemische Auflösung des Zinks in Schwefelsäure sich von der galvanischen in der Zink-Platinkette im Wesentlichen nur dadurch unterscheidet, dafs bei ersterer das Platin durch die dem metallischen Zink fast immer eingemengte Kohle vertreten ist. Im Uebrigen scheint aus Favre's eignen Beobachtungen hervorzugehen, dafs auf die Menge der in einer gewissen Zeit entwickelten Wärme nicht nur die Stromstärke, sondern auch die Gröfse der electromotorischen Kraft von Einflufs ist. Als nothwendige Bedingung, um gleichförmige Resultate zu gewinnen, empfiehlt er nämlich, mit der Bestimmung des Wärmeeffectes nicht unmittelbar nach dem Eintauchen der trockenen Platten zu beginnen, sondern dieselben zuvor während einiger Minuten in einer gleichartigen Flüssigkeit zur Kette zu schliefsen, sie dann wieder herauszunehmen und in die zur eigentlichen Untersuchung bestimmte Flüssigkeit zu bringen. Als diese Vorsicht unterlassen wurde, stieg die Wärmeentwicklung im Verhältnisse von 18 zu 21, also um $^1/_6$. Favre erklärt zwar diese Verschiedenheit aus dem Einflusse des auf der Platinplatte verdichteten Sauerstoffs, welcher etwas Wasserstoff verschluckt und damit Wärme erzeugt habe, während doch die ganze gebildete Wärmemenge nur auf den gesammelten Wasserstoff bezogen wurde. Erwägt man indefs, dafs die bei seinen Versuchen aufgefangene Gasmenge 100 CC. betrug, so sieht man sogleich, dafs der verhältnifsmäfsig doch nur äufserst geringe Wasserstoffverlust einen so grofsen Einflufs, der sich bis auf $^1/_6$ des Ganzen belief, unmöglich gehabt haben konnte. Die Er-

scheinung wird sogleich verständlich, wenn man sich erinnert, dafs das eingetauchte Zinkplatinpaar in der ersten Zeit, und so lange die Platinplatte noch nicht vollständig polarisirt ist, eine bedeutend gröfsere Kraft als später ausübt, und dafs nach dem electrothermischen Gesetze die Wärmeentwicklung im ganzen Umfange einer Kette dem Producte der Stromstärke in die electromotorische Kraft gleich ist. — Favre hat seinen experimentellen Untersuchungen allgemeine Betrachtungen über die chemischen Vorgänge in der Säule und über deren Theorie angeknüpft, welche nicht den besten Theil seiner Arbeit zu bilden scheinen.

Wärmeentwicklung in Stromleitern.

In der Einleitung seiner Abhandlung erwähnt Favre einer älteren Untersuchung Matteucci's (1), worin dieser Gelehrte zu dem Schlusse gekommen sei, dafs die Wärmeentwickelung in Folge der directen Oxydation des Zinks weniger betrage, als die vom electrochemischen Effecte abhängige. Hiergegen erwiedert Matteucci (2), dafs der Sinn seiner Worte misverstanden worden sei, und sucht darzuthun, dafs sich aus jener früheren Arbeit dasselbe Gesetz ergebe, welches auch Favre gefunden habe, nur nicht in ganz so genauen Zahlen.

Auch Koosen (3) hat einige vergleichende Versuche über die Wärmeentwickelung des Zinks bei unmittelbarer (chemischer) und galvanischer Auflösung dieses Metalls angestellt. Seine Methode bestand darin, die Temperaturerhöhung zu messen, welche verdünnte Schwefelsäure während der Auflösung des Zinks erfuhr. Um den Wärmeverlust während der Dauer des Versuchs möglichst zu umgehen, wurde die Flüssigkeit vor dem Anfange um eben so viel unter die bestehende Temperatur abgekühlt, als sie sich beim Schlusse über dieselbe erwärmte. Die Menge des aufgelösten Zinks wurde durch Wägen bestimmt. Für die

(1) Arch. ph. nat. IV, 375. — (2) Arch. ph. nat. XXVI, 55. — (3) Pogg. Ann. XCI, 530.

Wärmeentwicklung in Stromleitern.

chemische Auflösung diente das Zink des Handels. Zur galvanischen Kette wurde amalgamirtes Zink verwendet, welches, mit einer Silber- oder Kupferplatte verbunden, in der Flüssigkeit ganz untertauchte, so dafs alle frei gewordene Wärme in diese übertreten mufste. Koosen fand für gleiche Gewichtsmengen aufgelösten Zinks eine Wärmeentwickelung in folgenden Verhältnissen :

Chemische Auflösung	60 bis 68.
Galvanische Auflösung vermittelt durch Silber	55 bis 60.
Galvanische Auflösung vermittelt durch Kupfer	55 bis 58.

Er zieht aus diesen Zahlen den Schlufs : dafs, so wie er von vornherein erwartete, die durch Auflösung von 1 Gramm Zink in Schwefelsäure frei werdende Wärme dieselbe sei, die Auflösung möge eine chemische oder galvanische sein. Allerdings entgeht ihm nicht, dafs dieser Satz, auf Ketten von verschiedener Construction angewendet, auf Widersprüche führt. Diese haben jedoch nach seiner Meinung ihren Grund wohl gröfstentheils in dem mangelhaften Zustande unserer Kenntnisse der chemischen Vorgänge in der Kette. Zunächst würde sich als nothwendige Consequenz ergeben, dafs in allen Batterieen, in welchen Flüssigkeit und electropositives Metall sich gleich bleiben, die electromotorische Kraft *während* des Stroms dieselbe sein mufs, welches auch das electronegative Metall sein möge; oder dafs die electromotorische Kraft *während* des Stroms allein durch den stattfindenden chemischen Procefs, nicht aber durch die electromotorische Differenz der beiden Metalle bestimmt werde. Diefs glaubt nun Koosen auch wirklich annehmen zu müssen, obgleich die bisher bekannten Thatsachen, so wie seine eigenen Versuche lange nicht dazu berechtigen. Diese Annahme seinerseits soll jedoch nicht so verstanden werden, als ob er glaube, dafs die chemische Action die Ursache des Stroms und der Contact der Metalle von keinem Einflusse sei. Vielmehr sei auch nach seiner Ansicht der Contact der heterogenen Metalle in allen Ketten die nothwendige Bedin-

gung zum Beginne des chemischen Processes. So wie dieser aber begonnen habe, werde sein Fortgang und damit auch die Gröfse der electromotorischen Kraft in der Kette durch die Natur der im ersten Augenblicke an den Enden der Kette auftretenden Zersetzungsproducte bestimmt, und von da an bleibe die electromotorische Differenz der Metalle als solche unwirksam. Eine neue Schwierigkeit entsteht nun freilich dadurch, dafs die von diesen Zersetzungsproducten abhängige Gegenkraft, die Polarisation, gewöhnlich nicht plötzlich, sondern nur nach und nach ihr Maximum erreicht. Allein Koosen weifs auch hier Auskunft, indem er wahrscheinlich zu machen sucht, dafs die allmälige Zunahme der Polarisation als solcher nur scheinbar sei. Der entschiedenste Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht findet sich am Schlusse seiner Abhandlung. Die Voraussetzung eines allmäligen Anwachsens der electromotorischen Gegenkraft würde ihn nämlich gezwungen haben, den Grundsatz, welcher die Basis seiner Untersuchung bildet : dafs nämlich die Summe aller Kraftäufserungen in der ganzen Kette in jedem Augenblicke der chemischen Action in der Batterie äquivalent sei, zu verwerfen.

Wärmeentwicklung in Stromleitern.

Nach diesen Erörterungen dürfte es überflüssig sein, auf den übrigen Theil von Koosen's *sehr* umfangreicher Untersuchung, welche die Beziehungen der mechanischen Kraft zur Wärmeentwickelung in der galvanischen Kette behandelt (1), hier näher einzugehen.

Eine verwandte Untersuchung : über die mechanische Arbeit, welche zur Erhaltung eines electrischen Stromes erforderlich ist, hat Holtzmann (2) mitgetheilt.

Lichtbogen.

Van der Willigen (3) hat die Licht- und Wärmeerscheinungen studirt, welche sich beim Schliefsen starker electrischer Ketten durch Eintauchen eines Drahts (des

(1) Pogg. Ann. XCI, 427. 525. — (2) Pogg. Ann. XCI, 260. — (3) Pogg. Ann. XCIII, 285; im Ausz. Arch. ph. nat. XXVII, 312.

Lichtbogen. positiven oder negativen) darbieten (1). Er schliefst aus seinen Beobachtungen, dafs Flüssigkeiten zur Bildung des Lichtbogens eben so wohl als feste Körper dienen können, und dafs die Lichterscheinung zugleich von dem Volta'schen Leuchten und von der Verbrennung oder Entzündung der Producte der electrochemischen Zersetzung abhängt. Die merkwürdige Erscheinung einer vorherrschenden Erwärmungsfähigkeit des positiven Poldrahts findet er seinerseits bestätigt.

Bei Hervorbringung des Lichtbogens hatte de la Rive (2) ein unter dem Einflusse eines sehr starken Electromagnets eintretendes eigenthümliches Geräusche wahrgenommen. Van der Willigen glaubt dasselbe ebenfalls gehört zu haben und schreibt es dem Zusammenschlagen der Polenden zu. Dagegen erwiedert jedoch de la Rive (3), dafs jener unter den Umständen, unter welchen er seine Versuche anstellte, das von ihm (de la Rive) bezeichnete Geräusche gar nicht hat bemerken können.

Neeff, als er die Funken eines Inductionsstromes, die zwischen einer Platinspitze und einer oscillirenden Platinplatte übergingen, unter dem Mikroscope betrachtete, machte bekanntlich die merkwürdige Beobachtung (4), dafs die Lichtentwickelung stets auf der Seite des negativen Pols erschien, in der Weise, dafs wenn der electrische Strom in der Richtung von der Platte zur Spitze ging, nur die letztere von violettem Lichte umhüllt schien, während sich dasselbe bei umgekehrter Stromesrichtung rings um die Spitze auf der Ebene des Blättchens ausbreitete, die Spitze selbst aber dunkel blieb. Riefs (5), der diese Erscheinung in verschiedener Weise abgeändert hat, fand, dafs sie sich am

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 274; auch Pogg. Ann. XCIII, 419; ferner Jahresber. f. 1853, 288. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 313. — (3) Arch. ph. nat. XXVII, 314. — (4) Pogg. Ann. LXVI, 414; Jahresber. f. 1850, 245. — (5) Pogg. Ann. XCI, 290; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XLI, 205; Instit. 1854, 147; Arch. ph. nat. XXVI, 128.

auffallendsten zeigte, wenn ein feiner Platindraht, an einer Schraube befestigt, einer fest liegenden Platinplatte sehr nahe gestellt, und beide zwischen die Enden des inducirten Drahtes der Inductionsmaschine eingeschaltet wurden. Die Platte als negative Electrode leuchtete dann mit tiefblauem Lichte, und der Draht, wenn von ihm die negative Electricität ausging, wurde eine ansehnliche Strecke hinauf von dem blauen Lichte umflackert. Da diese Strecke über $1/_2$ Linie betrug, so bedurfte man des Mikroscops nicht, um das blaue Licht deutlich an Spitze oder Platte zu erkennen. Lichtbogen.

Riefs vergleicht die Neeff'sche Lichterscheinung mit einer andern, die Faraday unter dem Namen der *dunklen* Entladung beschrieben hat (1). In einer Glaskugel, die luftleer gemacht werden kann, sind zwei dicke, an den Enden abgerundete Messingstäbe, von Aufsen luftdicht eingelassen und einander bis zur Berührung genähert. Nachdem die Luft aus der Kugel entfernt worden, läfst man die Electricität der Maschine durch die Drähte gehen, und trennt deren Enden von einander, während die Entladung fortdauert. Im Momente der Trennung erscheint auf dem Ende des negativen Drahtes ein andauerndes Glimmen, während das positive Ende ganz dunkel bleibt. Bei Vergröfserung der Entfernung erscheint indefs auch am Ende des positiven Stabs ein purpurfarbener Lichtstreif, der bei zunehmendem Zwischenraume ebenfalls gröfser wurde, sich aber nie mit dem negativen Glimmen vereinigte, indem immer ein kurzer dunkler Raum dazwischen blieb. Versuche ähnlicher Art können auch mit der gespannten Electricität der Inductionsmaschine ausgeführt werden.

Diese Erscheinungen im luftverdünnten Raume hält Riefs mit der Neeff'schen Lichterscheinung in freier Luft nicht nur im äufseren Ansehen, sondern auch ihrem Wesen nach für identisch. Der electrische Funke zerreifst die

(1) Pogg. Ann. XLVIII, 430.

Lichtbogen. Luft und schleudert auf seiner Bahn die Lufttheilchen fort. Indem der Funke zwischen einer Platte und dem Ende eines dagegen normal gerichteten Drahtes übergeht, entsteht unter der Drahtspitze auf der Platte ein luftverdünnter Raum, der durch die Luft an der Oberfläche des Drahts wieder gefüllt wird, so dafs augenblicklich nach dem Funken auch an dieser Oberfläche die Luft verdünnt sein mufs. Bei rascher Folge der Funken bleibt die Luft verdünnt, in welcher dann die Electricität an der negativen Electrode als Glimmlicht, an der positiven als Büschel sichtbar wird. Das Glimmlicht ist stets mit einer Forttreibung der Luft verbunden und erhält daher die erzeugte Luftverdünnung. Nach dieser Erörterung giebt die Neeff'sche Lichterscheinung keineswegs den Beweis einer an dem negativen Pole überall vorwaltenden Lichtentwickelung, sondern liefert nur einen Beitrag zu der Erfahrung, dafs in stark verdünnter Luft und bei geringer Entfernung zweier Electroden nur die negative Electrode mit Glimmlicht bedeckt wird, indefs bei geringer Verdünnung und gröfserer Entfernung auch die positive Electrode glimmt.

Nach Mittheilungen von Deleuil (1) betrugen die Kosten, um mittelst eines electrischen Beleuchtungsapparates für Arbeiten im Freien und für 800 Arbeiter die nöthige Helligkeit zu schaffen, täglich nur 38 Franken. Die dazu benutzten Apparate wirkten 4 Monate hindurch ununterbrochen und mit grofser Regelmäfsigkeit. Die Arbeit liefs sich ohne Gefahr ausführen und mit einer Regelmäfsigkeit, die mit keiner andern Art der Beleuchtung so billig zu erreichen.

Pekárek (2) hat einen electrischen Beleuchtungsapparat, hauptsächlich zum Gebrauche für optische Zwecke, beschrieben, der trotz seiner ungleich gröfseren Einfachheit, alle Correctionen und die ganze Genauigkeit zulassen soll, wie der von Dubosq (3) angefertigte Apparat.

(1) Compt. rend. XXXVIII, 812. — (2) Wien. Acad. Ber. XII, 268. — (3) Jahresber. f. 1850, 245.

Thermoelectricität.

Die Temperaturveränderung, Erwärmung oder Abkühlung, welche an der Berührungsstelle zweier Metalle durch den electrischen Strom hervorgerufen wird, ist im verflossenen Jahre von Frankenheim (1) untersucht worden. Sein Versuchsverfahren unterscheidet sich von dem, welches Quintus Icilius (2) anwendete, dadurch, dafs er sich des Peltier'schen Kreuzes bediente, von welchem je zwei Schenkel mit der erregenden galvanischen Kette, die beiden anderen mit einem zur Bestimmung der eingetretenen Temperaturveränderungen geeigneten Galvanometer verbunden wurden. Die beiden, den entgegengesetzten Stromesrichtungen entsprechenden, einander ebenfalls entgegengesetzten Wärmeveränderungen sind dem absoluten Werthe nach wahrscheinlich in allen Fällen gleich; und so hat auch Frankenheim angenommen. Die Löthstelle ist aufserdem derjenigen vom Strome abhängigen Temperaturveränderung unterworfen, an welcher das ganze leitende System der Kette Theil nimmt. Die an der Uebergangsstelle zweier Metalle wirklich eintretende und mittelst der Galvanometernadel zu beobachtende Wärmeentwicklung ist daher, je nach der Richtung eines Stromes von gegebener Stärke, d. h. je nachdem beide Effecte einander unterstützen, oder der eine den anderen vermindert

$$b + a \text{ oder } b - a$$

Indem man die diesen Ausdrücken entsprechenden, beobachteten Werthe einmal addirt, dann von einander abzieht und jedesmal durch zwei dividirt, werden b und a getrennt von einander gefunden.

Frankenheim liefs Ströme von verschiedener, aber jedesmal bekannter Stärke, abwechselnd je in entgegengesetzter Richtung und so lange durch die Löthstelle des Kreuzes gehen, bis die von dem Wärmeeffecte bewegte Galvanometernadel eine feste Stellung angenommen hatte. Er dehnte dieses Verfahren aus auf Antimon-Wismuthkreuze

(1) Pogg. Ann. XCI, 161. — (2) Jahresber. f. 1853, 288.

Thermoelectricität. von verschiedenen Dimensionen, auf Kreuze von Wismuth-Kupfer, von Kupfer-Antimon, von Kupfer-Eisen und Neusilber-Eisen. Immer bestätigte sich der auch von Quintus Icilius gefundene Satz : dafs die von der ungleichen Natur zweier Metalle abhängige, an ihrer Berührungsstelle eintretende Temperaturveränderung der Stärke des erregenden Stromes proportional ist. Quintius Icilius gelangte zu diesem Resultate unabhängig von der Annahme einer absoluten Gleichheit der durch gleiche, aber entgegengesetzt gerichtete erregende Ströme bewirkten Temperaturerhöhung oder Verminderung. Insofern ergänzen sich also die Untersuchungen beider Physiker.

W. Thomson (1) ist durch theoretische Betrachtungen, welche er auf Beobachtungen über die Gesetze der thermoelectrischen Kräfte stützte, zu dem Schlusse geleitet worden, dafs electrische Ströme auf die Wärme in einem gleichartigen, metallischen, an verschiedenen Stellen auf ungleicher Temperatur erhaltenen Leiter eine fortführende Wirkung ausüben müssen; und zwar glaubt er gefunden zu haben, dafs die negative Electricität in ungleich erwärmtem Eisen, die positive Electricität in ungleich erwärmtem Kupfer Wärme mit sich führt.

Derselbe Gelehrte (2) hat gefunden, dafs wenn ein Theil eines geschlossenen Kupferdrahts durch ein starkes Gewicht gespannt wird, während die übrigen Theile im natürlichen Zustande verharren, und wenn dann der gespannte Theil am einen Ende erhitzt wird, sich ein electrischer Strom entwickelt, der von dem gespannten Theile zu dem nicht gespannten durch die erhitzte Stelle geht. Wenn man daher abwechselnd die eine und andere Seite der erhitzten Stelle spannt, so wird der Strom bei jedem Wechsel augenblicklich umgedreht.

(1) Phil. Mag. [4] VIII, 42; im Ausz. Compt. rend. XXXIX, 116; Instit. 1854, 254; Arch. ph. nat. XXVI, 347. — (2) Phil. Mag. [4] VIII, 62; im Ausz. Compt. rend. XXIX, 252; Instit. 1854, 269; Arch. ph. nat. XXVII, 51.

Thermoelectricität.

Vor längerer Zeit hatte Becquerel (1) eine Störung des electrischen Gleichgewichtes beobachtet, wenn das zugeschmolzene Ende eines Glasrohrs innerhalb und aufserhalb mit Platindraht in Berührung stand und in der Spiritusflamme erhitzt wurde. Dabei ging die Richtung der electrischen Bewegung vom äufseren Drahte zum inneren durch die Glasmasse. Diese Wirkung konnte bei hinreichender Erhitzung des Glases mit dem Galvanometer nachgewiesen werden, war aber auch kräftig genug, um den Condensator eines Goldblattelectrometers zu laden, wenn die beiden Platindrähte, der eine mit der oberen, der andere mit der unteren Condensatorplatte verbunden wurden. Derselbe Versuch wurde auch mit Gold- und Silberdrähten angestellt und hatte dann gleichen Erfolg. Becquerel schlofs hieraus auf die Fähigkeit des Glases, eine thermoelectrische Erregung zuzulassen, wenn es an zweien ungleich erhitzten Stellen mit einem Metalle in Berührung gebracht wird. Die Thatsache einer thermoelectrischen Erregbarkeit des erhitzten und dadurch leitend gewordenen Glases bei der Berührung mit Metallen sowohl, wie nicht metallischen Körpern, z. B. Kohle, Braunstein u. a. m., ist seitdem auch durch andere Beobachter bestätigt worden. Insbesondere haben Le Roux (2) und Buff (3) Erscheinungen dieser Art unter Umständen beobachtet, wobei jeder andere Einflufs aufser der unmittelbaren Einwirkung der ungleich erwärmten Metalle auf das leitend gewordene Glas entfernt war.

Früher schon hatte auch Gaugain (4) den Becquerel'schen Versuch wiederholt und bestätigt, verwarf jedoch die von Becquerel gegebene Erklärung und suchte wahr-

(1) Ann. ch. phys. [2] XLVI; im Ausz. Fechner's Repert. I, 487; Gehler's physik. Wörterb., neue Bearbeit., IX, 795. 814. — (2) Jahresber. f. 1853, 292. — (3) Ann. Ch. Pharm. XC, 276. — (4) Compt. rend. XXXVII, 82. 584. 653; Instit. 1853, 252. 357. 376; Arch. ph. nat. XXIV, 162. 174. 274.

Thermoelectricität. scheinlich zu machen, dafs die Störung des electrischen Gleichgewichtes bei diesem Versuche von einer Einwirkung der Luft auf das Glas abhängig sei, und dafs dabei die Metalldrähte nur die Rolle von Leitern der Electricität übernähmen. Er begründete diese abweichende Ansicht hauptsächlich auf verschiedene, ihm eigenthümliche Abänderungen des ursprünglichen Versuches, unter welchen wir die folgende als die wichtigste hervorheben. Zwei geschlossene Glasröhren wurden dicht neben einander in die Flamme gestellt, so dafs sie sich ganz gleichmäfsig erhitzen mufsten. In dem einen Rohr war der Platindraht nur mit Luft, in dem anderen mit Weingeistdampf umgeben. Es fand eine electrische Erregung statt, und zwar immer in der Art, dafs der im Luftrohr befindliche Platindraht positiv electrisch wurde. Der Einflufs der Weingeistdämpfe, folgerte nun Gaugain, müsse sich in ähnlicher Weise geltend machen, wenn das Luftrohr in die Spiritusflamme getaucht und der zweite Platindraht, anstatt in dem mit Weingeistdämpfen gefüllten Rohr, unmittelbar in der Flamme erhitzt werde. Es ist indessen gewifs, dafs bei der letzteren Anordnung des Versuches die stärkste electrische Spannung dann erhalten wird, wenn der unmittelbar in die Flamme gehaltene Draht eine möglichst hohe Temperatur angenommen hat; so wie dafs, wenn beide Drähte in Glasröhren eingeschlossen sind, ein ungleiches Erhitzen dieser Röhren und der darin befindlichen Drähte den Spannungseffect verstärkt oder schwächt, je nachdem das Weingeistrohr oder das Luftrohr am stärksten erhitzt wird. Enthalten beide Röhren nur Luft oder nur Weingeistdampf, so geht die electrische Bewegung stets vom stärker erhitzten zum weniger stark erhitzten Rohr. Diese und andere in den erwähnten Abhandlungen mitgetheilten Erfahrungen lassen keinen Zweifel darüber, dafs der Becquerel'sche Versuch das Resultat gemischter Einflüsse ist; nämlich der thermoelectrischen Erregung des Glases durch Platin, so wie der Erregung des Platins einerseits durch Luft, andererseits durch die Gase

der Weingeistflamme, wobei das Glas wesentlich nur als Beförderungsmittel für die Leitung dient. Stehen beide Platindrähte aufser Berührung mit dem Glase, so ist der thermoelectrische Effect des Glases ausgeschlossen, die Richtung der Erregung bleibt ungeändert, aber die Leitungsfähigkeit wird auf ein Minimum gebracht.

Electromagnetische Rotation.

Petrina (1) hat eine veränderte Form eines electromagnetischen Rotations-Apparates beschrieben. Die Einrichtung desselben läfst sich ohne Zeichnungen nicht verständlich machen. Eigentlich Bemerkenswerthes bietet sie nicht.

Induction.

Wenn man auch vermuthen durfte, dafs die Inductionsströme, da sie die Fähigkeit besitzen durch das Wasser zu wandern, auch selbstständig darin, gleich wie in den metallischen Leitern erzeugt werden können, so hatte doch niemand bisher Erscheinungen der Art beobachtet. Vor Kurzem ist es nun Faraday (2) gelungen, electrische Ströme in einer Wasserspirale zu induciren. Er benutzte dazu ein Schraubengewinde aus vulkanisirtem Caoutchouk, gefüllt mit verdünnter Schwefelsäure. Der Schlauch hatte ½ Zoll äufseren und ¼ Zoll inneren Durchmesser bei 8¼ Fufs Länge. Er umgab in 12 Windungen einen 8 Zoll langen, 1,7 Zoll dicken cylindrischen Eisenkern, durch dessen abwechselnde Magnetisirung und Entmagnetisirung mittelst eines kräftigen Electromagnets der Inductionsstrom hervorgerufen wurde.

Gaugain (3) hat für nöthig gehalten, die Gesetze der Induction einer experimentellen Revision zu unterwerfen, und hat sich seinerseits überzeugt, dafs die Inductionsströme gleich den fortdauernden dem Ohm'schen Gesetze gehorchen, so wie dafs die Stärke der Induction der algebraischen

(1) Wien. Acad. Ber. XIII, 332. — (2) Phil. Mag. [4] VII, 265; Pogg. Ann. XCII, 299; Arch. ph. nat. XXV, 267; Ann. ch. phys. [3] XLI, 196; Instit. 1854, 131. — (3) Compt. rend. XXXIX, 909. 1023; Instit. 1854, 383. 402; Arch. ph. nat. XXVIII, 51.

Induction. Summe der inducirenden Kräfte, reducirt auf gleichen Abstand, proportional ist.

Abria (1) hat einen Auszug seiner Studien über die Gesetze des Rotationsmagnetismus mitgetheilt, die nach seiner Meinung bis jetzt völlig unbekannt geblieben sind. Bemerkenswerthe neue Resultate hat er nicht erhalten.

Du Moncel (2) hat verschiedene Versuche ausgeführt, um sich darüber zu versichern, dafs der Inductionsfunke der Ruhmkorff'schen Maschine wesentlich von dem zweiten Inductionsstrome, der mit dem inducirenden gleiche Richtung hat, abhängig ist. Seine Abhandlung enthält nichts Bemerkenswerthes.

Die im Allgemeinen schon bekannten Wirkungen dieser Maschine sind an einem sehr kräftigen Exemplar dieser Art von Gassiot (3) beobachtet und von ihm beschrieben worden. Bemerkenswerth, obwohl dem Wesen der Sache nach nicht neu ist die Beobachtung, dafs die Stärke der Entladungen durch Vermittelung der beiden Belegungen einer Leidener Flasche von mäfsigem Umfange bedeutend vergröfsert werden kann.

Magneto-Inductionsmaschine. Sinsteden hat eine Abänderung seiner magnetelectrischen Maschine beschrieben (4). Sie besteht darin, dafs die kreuzförmige Ankerplatte, welche bei der früheren Einrichtung die vier Eisenkerne aus Eisendraht trug, weggefallen ist, und dafs die vier Drahtbündel jetzt von den entgegengesetzten Polen zweier Hufeisenmagnete inducirt werden, zwischen deren Schenkel sie liegen. Der Durchmesser der Eisenkerne ist wie früher geringer, als die Höhe der Magnetflächen, damit erstere eine kurze Zeit mit ihrem ganzen Umfange unter der stärksten magnetischen Einwirkung verweilen müssen. Die Dicke der Magnetschenkel in der Bewegungsrichtung der Eisenkerne und der Abstand

(1) Compt. rend. XXXIX, 200; Instit. 1854, 262. — (2) Instit. 1854, 46. — (3) Phil. Mag. [4] VII, 97. — (4) Pogg. Ann. XCII, 1. 220; vgl. Jahresber. f. 1851, 288.

der beiden Magnete von einander ist so geordnet, dafs die Räume, welche die Eisenkerne bei ihrer Rotation sowohl den Magneten gegenüber, als freistehend, durchlaufen, einander gleich sind. Legt man durch den Mittelpunkt der Rotationsaxe des Inductors zwei sich kreuzende gerade Linien längs der oberen und unteren Kanten der Magnetpole, so schneiden sie sich im rechten Winkel und theilen den Kreis, in dem die Eisenkerne rotiren, genau in vier gleiche Theile, von denen die Quadranten rechts und links die magnetischen Felder, die Quadranten oben und unten die nicht magnetischen Felder bilden.

Magneto-Inductions-maschine.

Bei den gewählten räumlichen Verhältnissen des Apparats hatte Sinsteden den Zweck im Auge, ein fortwährendes Fallen oder Steigen der magnetischen Intensität der rotirenden Eisenkerne zu erzielen, Bedingung, von welcher bekanntlich die stetige Fortdauer der Induction abhängt.

Sinsteden legt ein besonderes Gewicht darauf, dafs bei der veränderten Einrichtung seines Apparates für eine möglichst geringe Abnahme der Kraft der Stahlmagnete gesorgt sei, einestheils weil die entgegengesetzten Pole der beiden Magnete sich nahe gegenüberstehen, dann weil das eine Paar Eisenkerne schon theilweise zwischen die Magnetpole tritt, ehe das andere dieselben verläfst. Bei allen früher bekannten magnetelectrischen Maschinen vermehrt sich die Stromstärke mit der Zahl der Umläufe des Inductors für gleiche Zeit nur bis zu einer gewissen Grenze, und nimmt dann wieder ab. Diese Maschine zeigte aber die bemerkenswerthe Eigenschaft eines Anwachsens der Stromstärke mit der Umdrehungsgeschwindigkeit, selbst bei der gröfsten Schnelligkeit der Drehung, welche sich hervorbringen liefs. Sinsteden sucht darzuthun, dafs dieses günstige Verhältnifs eine Folge der Beschaffenheit seiner Eisenkerne, d. h. von dem Umstande abhängig ist, dafs die Eisenkerne nur aus Bündeln isolirter Eisendrähte bestehen. Hierdurch werde eine jede seitliche magnetische Vertheilung in den Magnetkernen verhindert, dahingegen diejenige nach der

Magneto-Inductionsmaschine.

Längenrichtung der Drähte begünstigt und zugleich dahin gewirkt, dafs dieselbe gleichzeitig mit der Zunahme der magnetischen Einwirkung eintritt, und ebenso mit ihrer Abnahme gleichzeitig wieder verschwindet.

Zur Erläuterung der seitlichen magnetischen Vertheilung und ihres Einflusses hat Sinsteden besondere Versuche ausgeführt, aus welchen hervorgeht, dafs ein Drahtbündel von beliebiger Dicke, mag es nun auf, oder mit einem gröfseren oder kleineren Abschnitte seines Umfanges zwischen den Polen eines Hufeisenmagnets liegen, an seinem dem Nordpol anliegenden Ende stets seiner ganzen Dicke nach südpolarisch, an seinem dem Südpol anliegenden Ende der ganzen Dicke nach nordpolarisch wird, dafs dagegen ein massiver Eisencylinder, so lange er nur mit einem kleinen Theile seines Umfanges den Magnetpolen anliegt, an der von diesen Polen entfernt liegenden Längsseite gerade die umgekehrte Polarität von derjenigen der zwischen den Magnetpolen liegenden Seite annimmt. Das Drahtbündel einer Inductorrolle bildet also in jeder Lage zu den Magnetpolen eine Sammlung von Magneten, die alle nur nach einer und derselben Richtung magnetisirt sind; der solide Eisenkern dagegen stellt zeitweilig ein System von vier Magnetstäben dar, die mit entgegengesetzten Polen zu einem Viereck verbunden sind und so einen geschlossenen Magneten bilden.

Der durch die oben erwähnte Maschine inducirte Strom besitzt einen hohen Grad der Continuität, welcher von dem eines galvanischen Stroms nach Sinsteden's Beobachtungen nicht sehr verschieden zu sein scheint. Wenigstens scheinen die Stromwellen nie auf Null herabzugehen. Die Spannung der inducirten Electricität war so stark, dafs 5 bis 6 Linien lange, zickzackförmige Unterbrechungsfunken erhalten werden konnten. Durch den ununterbrochenen Strom konnte verdünnte Schwefelsäure zwischen Platinplatten in 6 Zersetzungszellen hintereinander electrolysirt werden, und zwar lieferten alle zusammen 9 Kubikzoll Knallgas

in der Minute, während mit einem einzigen Voltameter 3 Kubikzoll erhalten wurde. Indessen zeigten sich die bei diesen Versuchen verwendeten Platinplatten nur wenig polarisirt, woraus man schliefsen möchte, dafs die auf einander folgenden entgegengesetzten Inductionsströme durch den Commutator nicht ganz gleich gerichtet worden waren. Magneto-Inductions-maschine.

Um den Strom der magnetelectrischen Maschine vollständig nach einer Richtung leiten zu können, mufs der Commutator für jede veränderte Stromstärke eine veränderte Stellung erhalten. Aus diesem Grunde hat Lenz (1) schon vor mehreren Jahren auf die Nothwendigkeit hingewiesen, den Commutator um seine Axe beweglich zu machen. In einer Fortsetzung (2) seiner Studien über magnetelectrische Maschinen giebt er jetzt einige neue Belege über die Nützlichkeit jener Anordnung, durch deren Vermittlung, so oft starke Inductionsströme in Betracht kommen, es allein nur möglich wird, dieselben in ihrem ganzen Umfange zu electrolytischen Zwecken zu benutzen. Wiederholte Versuche, die magnetelectrischen Ströme zur Galvanoplastik zu benutzen, sind, wie Lenz wahrscheinlich macht, nur an der, beziehungsweise zu den angewendeten Stromkräften, fehlerhaften Stellung des Commutators gescheitert. — Lange bevor der Nutzen der Beweglichkeit des Commutators um seine Axe erkannt war, glaubte Jacobi (3) gefunden zu haben, dafs die electromotorische Kraft der magnetelectrischen Maschine, bei gleich bleibender Umdrehungsgeschwindigkeit, mit der Gröfse des eingeschalteten Widerstandes zunehme. Jacobi's Versuch hat nun Lenz mit der Abänderung wiederholt, dafs er einer jeden veränderten Stromstärke die vortheilhafteste Stellung des Commutators anpafste. Die electromotorischen Kräfte ergaben sich jetzt unabhängig von der Gröfse des Leitungswiderstandes. Das abweichende Resultat Jacobi's findet

(1) Jahresber. f. 1853, 303. — (2) Petersb. Acad. Bull. XII, 46; Pogg. Ann. XCII, 128. — (3) Pogg. Ann. LXIX, 198.

seine Erklärung in dem Umstande, dafs bei den gröfseren Stromstärken ein Theil der inducirten Electricität in entgegengesetzter Richtung auf die Nadel seines Mefsinstrumentes eingewirkt hatte.

Auf eine Bestimmung der electromotorischen Kraft des Magneto-Inductionsstroms in den verschiedenen Phasen seiner Entwicklung, welche Lenz vorläufig nur für sehr schwache Ströme ausgeführt, aber auch auf stärkere ausdehnen zu wollen versprochen hat, werden wir zurückkommen.

Geschwindigkeit der Electricität.

Nach dem Ohm'schen Gesetze ist die Electricitätsmenge, welche sich durch ein gegebenes leitendes System bewegt, der electromotorischen Kraft proportional und wächst also mit dieser. Diese Zunahme dessen, was man die Stromstärke nennt, kann eine Folge vermehrter electrischer Dichtigkeit bei unveränderter Geschwindigkeit, aber auch einer Vergröfserung der Geschwindigkeit sein. Ersteres ist bisher stets angenommen worden; wäre letzteres der Fall, so müfste die Electricität das Ende einer sehr langen Leitung unter dem Einflusse starker Spannung schneller erreichen, als unter dem Einflusse einer weniger starken Spannung. Veranlafst durch Melloni (1) und Faraday suchte Latimer Clark über diese Frage auf experimentellem Wege zu entscheiden. Er benutzte dazu die Telegraphenlinie zwischen London und Manchester. Aus seinen Versuchen ergab sich, dafs electrische Ströme, durch 31 bis 500 Daniell'sche Paare angeregt, genau gleiche Zeit bedurften, um sich durch die doppelte Länge der genannten Wegesstrecke bemerkbar zu machen.

Guillemin und Burnouf (2) haben eine Telegraphenleitung zwischen Toulouse und Foix zu Versuchen über die Geschwindigkeit der Electricität benutzt. Die Lei-

(1) Arch. ph. nat. XXVII, 30; Instit. 1855, 128. — (2) Compt. rend. XXXIX, 330; Instit. 1854, 287; Arch. ph. nat. XXVII, 136.

tung besteht aus zwei eisernen Drähten von 4^{mm} Dicke, jeder 82 Kilometer lang, welche in 30 bis 40 Centimeter Abstand parallel neben einander herlaufen. Waren die Enden dieser Drähte an der einen Station verbunden, so entstand eine Leitung von 164 Kilometer Länge, deren Endpuncte neben einander ausliefen. Gesetzt nun, der eine derselben führt zu einem Pole einer galvanischen Kette, deren anderer Pol mit der Erde verbunden ist, der andere Endpunct zu einem Galvanometerdraht, dessen anderes Ende ebenfalls zur Erde abgeleitet ist, gesetzt ferner, diese beiden Berührungsstellen werden durch eine geeignete Vorkehrung gleichzeitig und in regelmäſsigen auf einander folgenden Perioden geschlossen und wieder geöffnet, so muſs bei allmähliger Abkürzung der Periode des Schlusses der Kette endlich der Fall eintreten, daſs der im Augenblicke des Schlieſsens eintretende Strom erst im Augenblicke des Oeffnens an dem Galvanometerdraht ankommt, in diesen folglich nicht eindringen, und somit auf die Galvanometernadel keine Wirkung hervorbringen kann. Der so gefundene Zeitraum würde dann die Zeit der Bewegung des Stroms durch die ganze Länge der Drahtleitung bezeichnen. Guillemin und Burnouf versuchten indessen vergeblich, durch allmälige Abkürzung der Schlieſsungszeit die Einwirkung auf die Nadel ganz zu unterdrücken. Es gelang ihnen nur ein Minimum der Ablenkung zu erreichen. Doch überzeugten sie sich durch gut geleitete Versuche, daſs dieses Minimum die Folge war einer wechselseitigen Induction der Drähte aufeinander. Durch genaue Begränzung dieses Einflusses glauben sie schlieſslich gefunden zu haben, daſs die Electricität einen Eisendraht von 41 französischen Meilen Länge in ungefähr $^1/_{100}$ Secunde, also 45000 Meilen (180000 Kilometer) in 1 Secunde durcheilt. Nach einer ähnlichen Methode hatten Fizeau und Gounelle (1) 100000 Kilometer in Eisendrähten gefunden.

Geschwindigkeit der Electricität.

(1) Jahresber. f. 1850, 247.

Geschwindigkeit der Electricität.

Veranlafst durch eine Reclamation der Priorität von Seite Gounelle's (1) haben Guillemin und Burnouf (2) in einer späteren Notiz die wesentlichen Verschiedenheiten bezeichnet, welche zwischen ihrem Verfahren und demjenigen, das Fizeau und Gounelle angewendet hatten, stattfindet.

(1) Compt. rend. XXXIX, 469. — (2) Compt. rend. XXXIX, 586; Arch. ph. nat. XXVII, 141; Instit. 1854, 382.



Unorganische Chemie.

Allgemeines. Verwandtschaft.

Wittwer (1) hat Untersuchungen über die chemische Verwandtschaft angestellt, die bis jetzt nur auszugsweise bekannt geworden sind. Er hält die Verwandtschaftskraft für eine dem Licht, der Wärme, der Electricität und dem Magnetismus ganz analoge Kraft; er versucht, aus der Wärmeentwickelung bei der chemischen Verbindung die Gröfse der Affinität abzuleiten. Wir können hier auf seine, ohnehin noch nicht begründeten Betrachtungen nicht näher eingehen. — Thomsen's thermochemische Untersuchungen vgl. S. 29 ff.

Ueber die chemische Verwandtschaft hat auch Margueritte (2) Untersuchungen ausgeführt, welche gleichfalls nur auszugsweise vorliegen. Er behandelt die Frage, ob zwei Salze in Lösung sich auch dann zersetzen, wenn eines von ihnen bereits das schwerlöslichste von den vier Salzen ist, die aus den vorhandenen zwei Säuren und zwei Basen entstehen können, so dafs also dann Berthollet's Satz ausgeschlossen scheine, nach welchem sich zwei Salze in der Art zersetzen, dafs das schwerlöslichste ausgeschieden wird. Aus der Beobachtung, dafs eine gesättigte Lösung von chlors. Kali nach dem Zusatz von Chlornatrium neue Mengen chlors. Kali's auflösen kann, schliefst Margue-

(1) Compt. rend. XXXVIII, 750; Phil. Mag. [4] VII, 528. — (2) Compt rend. XXXVIII, 304; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 225.

Verwandtschaft.

ritte, daſs eine Zersetzung zwischen diesen beiden Salzen allerdings vor sich gehe, und daſs in solchen Fällen sich durch Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft ein löslicheres Salz bilden kann, als das schwerlöslichste unter den angewendeten; welches Resultat er als Berthollet's Lehre entgegenstehend betrachtet (1). Durch Zersetzungen dieser Art erklärt er die gröſsere Löslichkeit der kohlens. Salze von Baryt, Strontian und Kalk in Chlorammoniumlösung, als in reinem Wasser (erstere Flüssigkeit nimmt bei der Lösung der genannten kohlens. Salze, durch Bildung von kohlens. Ammoniak, alkalische Reaction an). Chlorammonium wird aus der damit gesättigten Lösung durch Zusatz von wenig salpeters. Ammoniak gefällt; nicht aber, wenn der Lösung chlors. Kali zugesetzt worden war; woraus Margueritte schlieſst, daſs auch Chlorammonium und chlors. Kali sich in wässeriger Lösung zu chlors. Ammoniak und Chlorkalium zersetzen. Als ähnliche Erscheinungen zeigend führt er eine Reihe anderer Salze an, als die Beweise verstärkend, daſs bei Auflösung zweier Salze zwischen diesen Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft vor sich gehe. Er präcisirt seine Ansichten in dieser Beziehung dahin, es könne bei der Mischung zweier Salze, deren eines das schwerlöslichste unter den möglichen ist, sich ein leichter lösliches bilden, und zwar sei es die Affinität des Lösungsmittels zu dem löslichsten Salz, welche diese Zersetzung bedinge. So wird schwefels. Kalk aus seiner wässerigen Lösung durch Weingeist nicht gefällt, wenn die salpeters. Salze von Kali, Natron oder Ammoniak oder die entsprechenden Chlorverbindungen zugesetzt wurden, weil die Affinität des wässerigen Weingeists zu dem salpeters. Kalk oder Chlorcalcium die Bildung eines dieser Salze bedingt.

(1) Nach Berthollet entsteht bei Mischung der Lösungen zweier Salze mit verschiedenen Säuren und Basen stets theilweise Zersetzung; zu vollständiger Zersetzung ist nach ihm die Ausscheidung des einen, des schwerlöslichsten oder des flüchtigsten, Salzes erforderlich.

Verwandtschaft.

Auch J. H. Gladstone (1) hat seine Ansichten über die Affinitätswirkungen in Lösungen verschiedener Salze mitgetheilt. Von eigenen Versuchen theilt er mit, daſs bei Zusatz von 3 Aeq. Schwefelcyankalium zu 1 Aeq. salpeters. Eisenoxyd keineswegs vollständige Zersetzung der beiden Salze eintritt; Zusatz von mehr Eisensalz sowohl als von mehr Schwefelcyankalium bewirkt intensivere Röthung der Flüssigkeit, und zwar ändert sich die Farbenintensität mit dem Mischungsverhältniſs stetig, ohne daſs bei einem bestimmten Mischungsverhältniſs sich plötzliche Aenderungen in der Färbung zeigten. Gladstone nimmt an, bei der Mischung zweier Salze, wo sich Nichts ausscheidet oder verflüchtigt, ordnen sich gewöhnlich die verschiedenen Säuren und Basen nach bestimmten Verhältnissen, je nach dem Mengenverhältniſs der Salze und den Affinitäten ihrer Bestandtheile unter einander. Das ist die Berthollet'sche Lehre.

Schönbein (2) hat seine Ansichten über die chemischen Wirkungen der Electricität, der Wärme und des Lichtes ausführlich dargelegt. Seine Abhandlung giebt in übersichtlicher Weise Betrachtungen, welche er gröſstentheils schon früher mitgetheilt hat und die zum Theil in den früheren Jahresberichten besprochen wurden. Wir müssen hier, unter Hinweisung auf die Abhandlung selbst, uns auf die Bemerkung beschränken, daſs Schönbein den nächsten Grund der durch Electricität, Wärme und Licht eingeleiteten Verbindungen und Zersetzungen in der Fähigkeit der unzersetzbaren Körper und namentlich des Sauerstoffs sucht, unter dem Einfluſs der genannten Agentien allotropisirt zu werden.

(1) Phil. Mag. [4] VII, 372; Chem. Gaz. 1854, 214. — (2) Ueber die chemischen Wirkungen der Electricität, der Wärme und des Lichtes; Basel 1854 (besonders abgedruckt aus den Verhandl. der naturforschenden Gesellsch. zu Basel).

Atomgewicht. J. P. Cooke (1) hat eine Abhandlung über die Beziehungen zwischen den Atomgewichtszahlen der Elemente veröffentlicht, über welchen Gegenstand in den letzten Jahren mehrere Mittheilungen, theilweise in ähnlichem Sinne wie die Cooke's, bekannt wurden (2). Er theilt die Elemente in 6 Gruppen; die Atomgewichte der Glieder einer jeden seien um Multipla derselben Zahl unter einander verschieden, gleichwie die Glieder einer Reihe homologer Substanzen in der organischen Chemie, und zeigen aufserdem ähnlichen chemischen Character. Die eine Gruppe werde gebildet durch Sauerstoff, Fluor (auch das Cyan stellt er hierher), Chlor, Brom und Jod, und das Atomgewicht sei hier $= 8 + n.9$; die zweite durch Sauerstoff, Schwefel, Selen, Molybdän, Tellur, Vanad, Wolfram, Tantal, deren Atomgewicht durch $8 + n.8$ *oder* $4 + n.8$ ausgedrückt sei; die dritte durch Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth, für welche das Atomgewicht $= 8 + n.6$; die vierte durch Kohlenstoff, Bor, Silicium, deren Atomgewicht $= 6 + n.5$; die fünfte durch Magnesium, Aluminium, Calcium, Titan, Chrom, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink, Strontium, Baryum, Cadmium, Platin, Quecksilber, Blei, Silber, Gold und mehrere andere Metalle, deren Atomgewicht $= 4 + n.4$ *oder* $2 + n.4$; die sechste endlich durch Wasserstoff, Lithium, Natrium, Kalium, deren Atomgewicht $= 1 + n.3$ sei (das Atomgewicht der drei letzteren Metalle nimmt Cooke doppelt so grofs an, als es sonst geschieht). Man sieht, dafs durch die Annahme mehrerer Formeln für die Atomgewichte Einer Gruppe eigentlich mehr wie sechs Gruppen herauskommen. Cooke discutirt ausführlich die Aehnlichkeiten der Glieder jeder Gruppe, und wie ein und dasselbe Element mehreren Gruppen angehören könne. Einige Aus-

(1) Memoirs of the American Academy, new series, V; Sill. Am. J. [2] XVII, 387. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 291 f.; f. 1852, 294; f. 1853, 312, namentlich Pettenkofer's Ansichten im Jahresber. f. 1851, 292.

gangspunkte seiner Betrachtungen scheinen nicht stichhaltig Atomgewicht. zu sein; so z. B. legt er dem Arsen Dimorphismus bei, rhombische und regulär-octaëdrische Krystallform, während es mit Bestimmtheit in keiner dieser Formen, sondern rhomboëdrisch krystallisirt beobachtet wurde (fast scheint es, als ob die Dimorphie der arsenigen Säure damit verwechselt worden sei).

Low (1) hat seine Gedanken über die Zusammensetzung einiger s. g. Elemente veröffentlicht, im Anschlufs an schon früher (2) von ihm ausgesprochene Ansichten. Kohlenstoff und Wasserstoff, welche die kleinsten Atomgewichte haben, hält er für die Bestandtheile vieler Körper, und betrachtet z. B. den Stickstoff als C_2H_2 (für die hier gebrauchten Atomgewichte), den Sauerstoff als CH + H u. s. w. Man könnte mit demselben Recht in Wasserstoff, Kohlenstoff u. a. hypothetische Elemente von noch kleinerem Atomgewicht annehmen, und in ganz anderer Art, aber mit eben so wenig Erfolg, die anderen Elemente als aus diesen zusammengesetzt betrachten; die empirischen Beweise, auf welche Low hindeutet, dafs z. B. Kaliumnatrium in Steinöl geschmolzen oder in Ammoniakgas erhitzt sich oxydire und hier der Sauerstoff neugebildet werde, sind keine Empfehlung zur Annahme seiner Ansichten. — Während kein Chemiker bezweifelt, dafs die s. g. chemischen Elemente zusammengesetzt sein können, jeder aber der Ansicht ist, sie seien nach dem jetzt Bekannten unzerlegbar, streitet Kotikovsky (3) in eigenthümlicher Weise dafür, ihre Zusammengesetztheit darzuthun. In allen verbrennlichen Körpern nimmt er Wasserstoff, in Schwefel, Chlor

(1) On the chemical equivalents of certain bodies and on the relations between oxygen and azote (read before the R. Soc. of Edinburgh, Dec. 1854). — (2) Phil. Mag. XXIV, 296; Berzelius' Jahresber. XXV, 4; vgl. auch Dumas' Ansicht im Jahresber. f. 1851, 291 f. — (3) Ueber die Nicht-Einfachheit der Metalle, des Schwefels, der Kohle, des Chlors u. s. w., Wien, 1854.

und diesen ähnlichen Substanzen Ozon als Bestandtheil an, betrachtet aber auch dieses als zusammengesetzt und entwickelt ein ihm einfach scheinendes System der Chemie, in dem es keine Ausnahmen giebt, weil alle Thatsachen, die Ausnahmen sind, thatsächlich anders gedeutet werden, als es jetzt bekannt ist; natürlich ohne allen Beweis.

Constitution der Säuren und Salze.

W. Odling (1) hat seine Ansichten über die Constitution der Säuren und der Salze mitgetheilt, namentlich in der Beziehung, wie dieselben auf Wasser als Typus zu beziehen und in welcher Weise ihre rationellen Formeln am passendsten zu schreiben seien. Den Ansichten von Williamson (2) und Gerhardt (3) im Wesentlichen sich anschliefsend bezieht er die Säuren von verschiedener Basicität auf verschiedene Quantitäten Wasser und leitet sie von diesen durch Substitution verschiedener Atomgruppen an die Stelle von Wasserstoff ab, und nimmt er an, dafs dasselbe Element (namentlich die Metalle, welche verschiedene basische Oxyde zu bilden fähig sind) verschiedene Aequivalentgewichte haben könne. Wir können hier nicht auf eine ausführlichere Darlegung der ihm eigenthümlichen Betrachtungsweisen eingehen, wozu eine umfassendere Mittheilung der von ihm gegebenen Formeln nöthig wäre, als die diesen Berichten gesteckten Grenzen erlauben; auf einige in seiner Abhandlung noch neu angegebene Thatsachen kommen wir in dem speciellen Theil dieses Berichtes zurück.

Scharling (4) hat Betrachtungen über die richtige Bedeutung des Ausdrucks : »Sättigungsvermögen von Säuren« veröffentlicht.

Sauerstoff.

Nach Osann (5) beladen sich Kohlenstücke, welche als Polenden bei der Electrolyse schwefelsäurehaltigen Was-

(1) Chem. Soc. Qu. J. VII, 1. — (2) Jahresber. f. 1851, 295; f. 1853, 390. — (3) Jahresber. f. 1851, 294; f. 1852, 431; f. 1853; 392. — (4) Oversigt over det k. danske Vidensk. Selskabs Forhandl. 1853, Nr. 7, 171. — (5) J. pr. Chem. LXI, 500.

sers verwendet werden, mit besonderen, als active bezeichneten Modificationen von Sauerstoff und von Wasserstoff, sofern die mit Sauerstoff beladene Kohle dann aus Jodkaliumlösung Jod frei macht, und die mit Wasserstoff beladene Kohle aus Silberlösung Silber reducirt (1).

Ozon.

Schönbein (2) hat in einer Abhandlung über die verschiedenen Zustände des Sauerstoffs die Resultate seiner Forschungen über die chemische Erregung des Sauerstoffs zusammengestellt; wir müssen auf die Abhandlung selbst verweisen, welche zunächst ein Resumé von Schönbein's schon früher bekannt gewordenen Untersuchungen über die Bildung und die Eigenschaften des Ozons ist. — Darüber, dafs die Wahrnehmung eines eigenthümlichen Geruchs bei Blitzschlägen schon bei Homer Erwähnung findet, hat Mohr (3) Mittheilungen gemacht.

Ueber den Ozongehalt der Luft, gemessen durch Bläuung von Jodkalium-Kleisterpapier in derselben, stellten Beobachtungen an R. Wolf (4) zu Bern, Karlinsky (5) zu Krakau und Reslhuber (6) zu Kremsmünster. Wir werden in einem späteren Bericht auf die bei Fortsetzung dieser Beobachtungen sich herausstellenden Ergebnisse näher eingehen.

Verbrennung, Lichtflamme.

Hilgard (7) hat Untersuchungen über die Lichtflamme ausgeführt; er hat die Zusammensetzung der in ihr in verschiedenen Höhen enthaltenen Gase bestimmt und die Natur ihrer verschiedenen Theile besser erforscht, als dieses früher der Fall war. Die zu den Versuchen benutzte Lampe bestand im Wesentlichen aus einem, das Brennma-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 316. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 257; Pharm. J. Trans. XIV, 216. 328. 371. — (3) Pogg. Ann. XCI, 625. — (4) Pogg. Ann. XCI, 314; Pharm. Centr. 1854, 265; Arch. ph. nat. XXVI, 172; Instit. 1854, 140; ferner Pogg. Ann. XCIV, 335; Pharm. Centr. 1855, 201. — (5) Pogg. Ann. XCIII, 627; Pharm. Centr. 1855, 22. — (6) Wien. Acad. Ber. XIV, 336; Pharm. Centr. 1855, 198. — (7) Ann. Ch. Pharm. XCII, 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 209.

Verbrennung, Lichtflamme.

terial aufnehmenden, niedrigen Cylinder, in dessen Centrum eine Glasröhre verschiebbar eingesetzt war, über welche der cylindrische Docht gezogen wurde; durch die Glasröhre konnte von unten eine engere (gleichfalls gläserne) Saugröhre hindurch gesteckt werden, die mit einem Aspirator in Verbindung stand, so dafs mittelst des letzteren die in verschiedenen Höhen der Flamme enthaltenen Gase abgeleitet werden konnten. Die Saugröhre war mit der Glasröhre durch ein Caoutchoucrohr in der Art verbunden, dafs keine Luft durch die Glasröhre hindurch in die Flamme treten konnte; ein Verstopfen der Saugröhre durch leicht condensirbare Stoffe wurde vermieden durch Einführen eines Kupferdrahtes in dieselbe, welcher oben in der Spitze der Flamme genug Wärme aufnahm und in die unteren Theile der Saugröhre führte, um die condensirbaren Stoffe flüssig zu erhalten; das Absaugen der Gase ging mit der richtigen Geschwindigkeit vor sich, so dafs während eines Versuchs die Flamme sich weder (bei zu langer Dauer des Versuchs) durch Abscheidung von Kohle am Dochte, noch (bei zu raschem Saugen) durch bemerkbare Verdünnung im Inneren änderte; die aus dem Inneren der Flamme abgesaugten Gase wurden durch ein System von Condensationsapparaten und dann durch eine Glasröhre geleitet, welche nach vollständiger Austreibung der atmosphärischen Luft abgeschmolzen wurde; äufsere Störungen der Flamme, durch Luftzug, wurden durch einen sie umgebenden Glascylinder abgehalten. Die Höhe der untersuchten Flamme betrug durchschnittlich 60^{mm}; doch war dieselbe sehr veränderlich, schon durch geringe Schwankungen der Temperatur der umgebenden Luft. Die Gase wurden aus verschiedenen Höhen unter (—) oder über (+) dem Rand des Dochtes abgeleitet; die Analyse derselben wurde nach Bunsen's genauen Methoden vorgenommen. Bestimmt wurde auch die Menge (in Grammen) der aus 1 Liter abgeleitetem Gase verdichtbaren Stoffe (X), und die Eigenschaften dieser Gase, Geruch, Brennbarkeit u. s. f. wurden untersucht; bezüglich

der letzteren Einzelnheiten müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen. Die Zusammensetzung der in den (in Millimetern) angegebenen Höhen abgeleiteten Gase ergab sich in Volumprocenten (unter C_4H_4 sind auch die damit polymeren Kohlenwasserstoffe einbegriffen; dafs im Inneren der Flamme kein Sauerstoff enthalten ist, wurde bestätigt gefunden; die Angaben für die Gase, welche bei 6mm Höhe über der Dochtebene aus der Wachsflamme abgeleitet wurden, sind die Mittel aus den bei drei, zu verschiedenen Zeiten angestellten und nahe übereinstimmenden Versuchen erhaltenen Resultaten) :

Verbrennung, Lichtflamme.

Rindstalg-Flamme								Wachs-Flamme							
Höhe	X	N	CO_2	CO	C_4H_4	C_2H_4	H	Höhe	X	N	CO_2	CO	C_4H_4	C_2H_4	H
+ 9	0,12	75,92	14,46	5,65	1,52	1,15	1,30	+ 10	0,12	76,62	11,70	5,16	3,70	0,85	1,97
								8	0,15	73,96	11,46	5,73	5,16	0,88	2,81
6	0,11	72,28	10,90	6,25	6,04	2,68	1,85	6	0,18	70,34	10,53	5,50	9,21	1,70	2,71
4	0,13	64,40	10,24	6,68	13,10	2,70	2,88	4	0,32	64,15	9,99	5,86	14,29	2,93	2,78
2	0,38	59,01	10,14	7,22	17,12	3,78	2,73	2	0,48	64,09	10,07	5,62	14,89	2,62	2,73
0	0,70	63,57	7,13	4,60	18,77	5,20	0,73	0	1,00	65,36	10,00	5,42	14,23	2,31	2,69
− 3	1,49	61,72	11,73	6,27	15,13	4,00	1,15	− 3	1,57	63,61	10,78	5,70	14,29	3,08	2,54

Ohne den Stickstoff :

Höhe	CO_2	CO	C_4H_4	C_2H_4	H	Höhe	CO_2	CO	C_4H_4	C_2H_4	H
+ 9	60,06	23,46	6,29	4,79	5,40	+ 10	50,01	22,08	15,83	3,64	8,43
						8	44,00	22,01	19,80	3,38	10,81
6	39,31	22,54	21,79	9,68	6,68	6	35,57	18,53	30,98	5,75	9,16
4	28,78	18,75	36,81	8,08	7,58	4	27,87	16,33	39,87	8,18	7,75
2	24,73	17,62	41,78	9,21	6,66	2	28,04	15,64	41,43	7,29	7,60
0	19,58	12,63	51,51	14,28	2,00	0	28,86	15,65	41,07	6,67	7,75
− 3	30,65	16,38	39,53	10,44	3,01	− 3	29,62	15,66	39,27	8,48	6,97

Diese Resultate ergaben in dem Inneren der Flamme einen unerwartet grofsen Gehalt an Stickstoff, davon herrührend, dafs die Luft in (namentlich unten) nahezu horizontaler Richtung an und in die Flamme tritt. Davon, dafs bei etwa 2mm Höhe über dem Dochtrand der Gehalt des Gases in der Flamme an Stickstoff ein Minimum zeigt, ist die hauptsächlichste Ursache die gröfsere Hitze und zunehmende Zersetzung in diesem Theile der Flamme, wodurch hier mehr permanente Gase gebildet werden, deren zunehmende Menge den Gehalt an Stickstoff immer kleiner erscheinen lassen mufs. — Die Menge der Kohlensäure ist der des Elayls immer nahezu umgekehrt proportional. Sehr constant ergeben sich (für das stickstofffreie Gas) die Sum-

Verbrennung, Lichtflamme.

men der Gehalte an Kohlensäure-, Elayl- und Kohlenoxydgas; der Gesammtgehalt an diesen drei Gasen scheint von unten auf bis zur Höhe von 7 bis 8^{mm} nur unwesentlich sich zu verändern, in noch gröſserer Höhe aber durch Ueberwiegen der Oxydationsproducte zu wachsen.

Hinsichtlich der die einzelnen Flammentheile characterisirenden Vorgänge kommt Hilgard zu folgenden Resultaten. Die blaue Zone an der Basis der Flamme, die Hülle, entsteht durch Verbrennung derselben Gase, welche auch in dem inneren Kegel der Flamme enthalten sind; der zu den unteren Theilen der Flamme im Ueberfluſs und durch Hitze unverdünnt zutretende Sauerstoff ist die Ursache, daſs hier nur dasselbe bläuliche Licht, wie bei dem blauen Kegel der Löthrohrflamme sich zeigt. Der innere Kegel der Flamme bildet den Apparat, in welchem die Vergasung der von dem Dochte aufsteigenden Destillationsproducte vor sich geht und von welchem aus die leuchtende Hülle gespeist wird; zu dem Inhalte desselben kommen noch die mit dem atmosphärischen Stickstoff gemengten Oxydationsproducte der brennenden Hülle, welche von der umgebenden Luft fast widerstandslos durchströmt wird (die Luft selbst wird bei dem Durchgang durch die brennende Hülle ihres freien Sauerstoffs vollständig beraubt, der nur in Form von Wasserdampf und Oxyden des Kohlenstoffs den inneren Kegel erreichen kann). Auf der Einwirkung der von auſsen eintretenden oxydirten Substanzen auf die im Inneren des Kegels entstandenen reducirenden verbrennlichen Stoffe beruht nun die Zusammensetzung der bei diesen Untersuchungen aus verschiedenen Höhen der Flamme abgeleiteten Gase, und die bisher gehegten Ansichten über das örtlich getrennte Auftreten einzelner Gase in den verschiedenen Theilen der Flamme sind unhaltbar. — Die den inneren Kegel allseitig umschlieſsende leuchtende Hülle, eine glühende und brennende, stetig erneuerte Gaswand, ist der eigentliche, den Lichteffect bedingende Verbrennungsapparat der Flamme. Die nach auſsen gekehrte Seite dieser Wand

mufs noch freien Sauerstoff enthalten, welcher die brennende Gasschicht eine Strecke weit durchdringt, bis er in der Form von Kohlenstoffoxyden und Wasserdampf in den inneren Kegel gelangt. Hierbei mufs die Intensität der Verbrennung um so schwächer sein, einen je gröfseren Weg der zur Flamme zugetretene Sauerstoff bereits zurückgelegt hat; es erklärt sich hieraus die dunklere Färbung der oberen inneren leuchtenden Hülle. Jeder höher liegende Theil der Flamme erhält von dem unter ihm liegenden die daselbst gebildeten Verbrennungsproducte, die sich mit den an Ort und Stelle erzeugten Gasen mischen, und nach der Spitze hin wird die Flamme also immer ärmer an brennbaren Gasen; die die höheren Theile der Flamme von aufsen her durchdringende Luft kann somit bis zur völligen Verzehrung des freien Sauerstoffs einen weiteren Weg in der brennenden Gaswand zurücklegen, d. h. die Dicke der brennenden Gaswand oder der leuchtenden Hülle mufs nach der Spitze der Flamme hin zunehmen, und die leuchtende Hülle erscheint oben als ein massiver Kegel. Die mit der Zerlegung des Elayls verbundene, die Helligkeit der Flamme bedingende Ausscheidung von Kohle erfolgt fast ausschliefslich in der leuchtenden Hülle, und es ist sehr wahrscheinlich, dafs auch im Elayl der Wasserstoff leichter und früher verbrennt als die Kohle. — Der eigentliche Reductionsraum der Flamme liegt in der dem inneren Kegel zugekehrten Grenze der leuchtenden Flammenspitze. Der s. g. Schleier der Flamme umgiebt die ganze Flamme und nicht etwa blofs den unteren Theil derselben (wie sich namentlich deutlich ergiebt, wenn man ein Natronsalz oder etwas Phosphorsäure auf den Docht bringt); er besteht aus glühender atmosphärischer Luft, gemengt mit den letzten Verbrennungsproducten der Flamme.

Verbrennung, Lichtflamme.

Bezüglich Hilgard's Bemerkungen über die Temperatur der Flamme und über den Unterschied in den Lichtstärken der Flammen von Wachs und Talg müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen. Es wurden in die-

Verbrennung, Lichtflamme.

sen Beziehungen weniger bestimmte Resultate erlangt; hinsichtlich der schwächeren Leuchtkraft der Talgflamme hat es Hilgard wahrscheinlich gemacht, dafs die erstere auf dem Oelsäuregehalt des Talges beruhe, ohne indefs den Vorgang im Einzelnen zu erklären.

Bei verschiedenen Brennmaterialien ist, je nach der Natur der vorkommenden Zersetzungen, die Beschaffenheit der Flamme sehr verschieden. Sehr häufig ist der leuchtende Theil unterdrückt, seltener der Schleier; der innere Kegel kann der Natur der Sache nach niemals fehlen, und auch die Hülle ist fast immer repräsentirt als der Theil, wo das noch unverdünnte brennbare Gas bei niedriger Temperatur mit Luft von vollem Sauerstoffgehalt in Berührung kommt. Die Flamme des Kohlenoxyds besitzt deutlich den dunkeln Kegel (hier das noch kältere, unentzündete Gas enthaltend), Hülle (dunkelblau) und Schleies (gelbroth, nicht scharf abgegrenzt von der umgebenden Luft); ebenso ist es bei dem Schwefel, wo die Hülle blau, der Schleier violettröthlich ist. Bei der Weingeistflamme ist der innere Kegel wegen der Leichtflüchtigkeit des Brennmaterials sehr grofs, die leuchtende Hülle bildet wegen sehr geringer Ausscheidung von Kohlenstoff nur einen ganz dünnen Kegelmantel, und der Schleier erscheint, weil das Auge nicht geblendet wird, ungewöhnlich ausgedehnt.

Wasserstoff. Wasser.

H. Rose (1) hat Untersuchungen angestellt über das Krystallwasser in Doppelsalzen, welche ein löslicheres und ein schwerer lösliches Salz enthalten, und gefunden, dafs diese Salze viel schwieriger durch die Einwirkung von Wasser zersetzt werden, so lange sie den Gehalt an Krystallwasser noch haben, als nach Verjagung desselben durch

(1) Pogg. Ann. XCIII, 1; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1854, 411; J. pr. Chem. LXIII, 10; Pharm. Centr. 1854, 725; Ann. Ch. Pharm. XCII, 233; ferner Pogg. Ann. XCIII, 594; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1854, 523; J. pr. Chem. LXIII, 355; Pharm. Centr. 1854, 905; Ann. Ch. Pharm. XCII, 238.

Erhitzen. Dieses ist namentlich der Fall bei dem schwefels. Kalk-Magnesia-Kali (Polyhalit), dem schwefels. Kalk-Kali (welches J. A. Phillips (1) in einer Weinsäure-Fabrik bemerkte und Rose auch bei längerem Stehen der Mischung etwa gleicher Volume Lösungen von schwefels. Kali und schwefels. Kalk erhielt; es bildet so dargestellt eine zartblätterige krystallinische, bei schwacher Rothglühhitze schmelzende Masse von der Zusammensetzung $CaO, SO_3 + KO, SO_3 + HO$; bei Einer Darstellung wurde ein Salz mit 5 Aeq. Wasser erhalten) und dem kohlens. Kalk-Natron (Gay-Lussit). Aus der Mischung der Lösungen von schwefels. Strontian und überschüssigem schwefels. Kali schied sich ein Doppelsalz $SrO, SO_3 + KO, SO_3$ in mikroscopischen Prismen ab, das bei 100° getrocknet nur 0,8 pC. Wasser enthielt; die wasserfreie Verbindung von schwefels. Kalk und schwefels. Natron darzustellen, die sich natürlich findet (Glauberit), gelang nicht. Wasser.

Kremers (2) hat bezüglich der Aenderungen, welche einige physikalische Eigenschaften wasserfreier Salze durch den Eintritt des Krystallwassers erfahren, Zusammenstellungen gemacht. Er glaubt sich bezüglich der Krystallform zu der Schlufsfolgerung berechtigt: wenn der ursprünglich wasserfreie Krystall durch den Eintritt des Wassers sein System verläfst, so tritt er in ein solches System, welches dem regulären entfernter steht, als das ursprüngliche; und bezüglich der Farbe: wenn sowohl das wasserfreie als auch das gewässerte Salz eine der Spectralfarben darbieten, so zeigt ersteres die weniger, letzteres die mehr brechbare Farbe.

Durch ähnliche statistische Untersuchungen über das Zerfliefsen und Verwittern der Salze gelangt Kremers (3) zu dem Resultat, dafs diese Eigenschaft gewöhnlich Salzen

(1) Jahresber. f. 1850, 298. — (2) Pogg. Ann. XCIII, 153; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 749. — (3) Pogg. Ann. XCI, 283; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 297; Instit. 1854, 368.

Wasser. mit starken Säuren von oft hohem Atomgewicht zukomme; bezüglich der weiteren Ausführung dieses Gegenstandes müssen wir auf den Aufsatz selbst verweisen.

Kremers (1) hat ferner, im Anschlufs an frühere Untersuchungen von ihm (2), einen Versuch veröffentlicht, die relative Löslichkeit der Salze aus ihrer Constitution abzuleiten. Er selbst bestimmte die Löslichkeiten folgender Salze (die Zahlen geben an, wieviel Wasser für die Lösung Eines Gewichtstheils wasserfreien Salzes bei den angegebenen Temperaturen nothwendig ist):

SrCl	
− 0°,5	: 2,21
+ 2	2,20
8	2,07
20	1,88
29	1,69
37	1,55
47	1,39
57	1,24
67	1,09
84	1,02
93	0,99
106	0,89

$KO, 2 SO_3$	
0°	: 2,95
20	2,08
40	1,59
100	0,68

PbO, NO_5	
0°	: 2,58
10	2,07
25	1,65
45	1,25
65	0,99
85	0,83
100	0,72

AgO, NO_5	
0°	: 0,82
19,5	0,44
54	0,20
85	0,14
110	0,09

AgO, SO_3	
100°	: 68,58

LiO, CO_2	
100°	: 150,24

SrO, NO_5	
0°	: 2,32
10	1,73
25	1,10
50	1,02
75	0,99
100	0,94

KO, BrO_5	
0°	: 29,90
10	18,46
20	14,15
40	7,28
60	4,20
80	2,69
100	1,95

NaO, ClO_5	
0°	: 1,20
12	1,02
30	0,79
50	0,66
70	0,56
90	0,40
115	0,33

$KO, 2 CrO_3$	
0°	: 20,14
10	11,81
20	7,65
40	3,43
60	1,98
80	1,37
100	0,98

Es sieden die gesättigten Lösungen

von	AgO, SO_3	LiO, CO_2	KO, BrO_5	PbO, NO_5	$KO, 2 CrO_3$
bei	100°	100°	102°	103°,5	104°
von	SrO, NO_5	$KO, 2 SO_3$	SrCl	AgO, NO_5	NaO, ClO_5
bei	107°,5	108°	114°	über 125°	über 125°

Kremers berechnet die Mengen Wasser, welche den Atomgewichten proportionale Quantitäten der verschiedenen Salze zur Auflösung brauchen, und construirt hiernach Curven für die Löslichkeit der Salze bei verschiedenen Temperaturen. Seine Betrachtungen über diese Curven und

(1) Pogg. Ann. XCII, 497. — (2) Jahresber. f. 1852, 14. 305; f. 1853, 317.

die Folgerungen, die er daraus ableitet, lassen sich nicht auszugsweise, ohne Verdeutlichung durch graphische Darstellung, wiedergeben, und wir müssen in dieser Beziehung auf die Abhandlung selbst verweisen. Wasser.

Auch A. Michel und L. Krafft (1) haben Untersuchungen über die Lösungen von Salzen in Wasser angestellt. Sie bestimmten für die verschieden concentrirten Lösungen mehrerer Salze das spec. Gewicht bei 15°, und sie glauben zu dem Schlufs berechtigt zu sein, mindestens für die von ihnen untersuchten Salze sei die Aenderung des spec. Gewichts der Aenderung des Gehaltes der Lösung an Salz proportional; bei Verdünnung einer Salzlösung mit Wasser trete keine Contraction oder Ausdehnung ein, sondern das Volum der verdünnteren Lösung sei gleich dem der ursprünglich angewendeten + dem des zugesetzten Wassers. Dieser Satz ist im Allgemeinen unrichtig; die Contractionen, welche sich beim Mischen concentrirterer Salzlösungen mit Wasser zeigen, sind indessen um so kleiner, je verdünnter die angewendete Salzlösung bereits war, und sie treten um so weniger bestimmt auf, je ungenauer das spec. Gewicht und das Zusammensetzungsverhältnifs der Lösung bestimmt ist. Wie genau die Bestimmungen des spec. Gewichtes in dieser Untersuchung sind, läfst sich nicht beurtheilen (dafs Michel und Krafft die spec. Gewichte, das des Wassers = 1 gesetzt, auf 6 Decimalen berechnet haben, entscheidet Nichts); das Mischungsverhältnifs bestimmten sie sehr indirect, indem sie die mit einer bekannten Menge Salz zu einem bestimmten Volum Lösung verbundene Menge Wasser aus dem spec. Gewicht der Flüssigkeit berechneten, ohne Berücksichtigung des Einflusses, welchen Temperaturveränderungen auf das Verhältnifs zwischen Volum und Gewicht ausüben. Ihre Behauptung als wahr angenommen, wären die Mengen Salz, welche bestimmten

(1) Ann. ch. phys. [3] XLI, 471.

Wasser. Zunahmen des spec. Gewichts zugehören, bei der graphischen Darstellung durch eine gerade Linie verbunden, und solche graphische Darstellungen schlagen sie vor, um die Beziehungen zwischen dem Salzgehalt und dem spec. Gewicht einer Lösung auszudrücken. Wie viel Salz bei 15° höchstens in einer gewissen Menge Wasser gelöst sein kann, bestimmten Michel und Krafft nicht direct durch die Ermittelung, wie viel Salz (oder eine mit Sicherheit wägbare Verbindung aus demselben) in einer bekannten Menge bei 15° gesättigter Lösung enthalten ist, sondern durch Darstellung gesättigter Lösung und Ermittelung ihres spec. Gewichts, wo sie dann, auf Grund der oben angegebenen zweifelhaften Behauptung und von kleinen Gröſsen aaf groſse schlieſsend, den Salzgehalt der Lösung berechneten. Bei Vergleichung der Volume des festen Salzes (dieſs nach den Bestimmungen des spec. Gewichts anderer Forscher berechnet) und des Wassers mit dem Volum einer Lösung fanden sie im Allgemeinen Contraction bei der letzteren; nur bei Lösung des Chlorammoniums finde eine schwache Ausdehnung statt. — Nach ihren Angaben enthält 1 Liter bei 15° gesättigte Lösung folgende Mengen Salz und Wasser (nach Grammen), und besitzt sie das beigefügte spec. Gewicht (gleichfalls bei 15°) :

Lösung von	Salz	Wasser	Sp. Gew.	Lösung von	Salz	Wasser	Sp. Gew.
Essigs. Blei	387,623	849,050	1,236673	Salpeters. Kali	221,903	912,133	1,134036
Bors.Natron(kryst.)	38,494	980,425	1,019919	Salpeters. Blei	461,489	928,582	1,390071
Kohlens. Natron (wasserfr.)	178,754	988,233	1,166987	Phosphors. Natron (kryst.)	118,269	928,643	1,046912
Kohlens. Natron (kryst.)	464,233	702,754	1,160987	Schwefels. Thonerde-Kali	103,420	945,354	1,048774
Chlorammonium	259,920	815,289	1,075209	Schwefels. Ammoniak	499,614	748,601	1,248215
Chlorbaryum(wasserfr.)	328,073	954,272	1,282345	Schwefels. Kupfer (kryst.)	294,941	890,972	1,185913
Chlorbaryum (kryst.)	384,074	898,271	1,282345	Schwefels. Magnesia (kryst.)	611,817	663,454	1,275211
Zinnchlorür	1333,038	494,017	1,827055	Schwefels. Kali	98,439	979,004	1,077443
Chlorkalium	308,794	872,155	1,180949	Schwefels. Natron (wasserfr.)	123,115	985,355	1,108470
Chlornatrium	318,479	888,669	1,207148	Schwefels. Natron (kryst.)	290,364	818,106	1,108470
Einfach-chroms. Kali	397,318	905,939	1,303257	Schwefels. Zink	843,792	600,452	1,444244
Zweifach-chroms. Kali	88,808	973,002	1,061806	Kandiszucker	910,819	434,263	1,345082
Ferrocyankalium	258,775	885,314	1,144089				
Salpeters. Baryt	78,268	985,709	1,063977				

Einfluſs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

H. Rose (1) hat seine Untersuchungen über das Verhalten des Wassers gegen Borsäure in bors. Salzen (2) fortgesetzt, und namentlich die Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit der Thonerde untersucht. — Bei Mischung der kalten Lösungen von Kali-Alaun und überschüssigem einfach-bors. Natron entsteht ein sehr voluminöser Niederschlag, welcher, ohne Auswaschen zwischen Filtrirpapier gepreſst und bei 100° getrocknet, im Wesentlichen 3 (Al_2O_3, BO_3 + HO) + (NaO, BO_3 + 2 HO), gemengt mit etwas schwefels. Kali, ist; das in ihm enthaltene einfach-bors. Natron zieht keine Kohlensäure an. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser wird dieser Niederschlag zu (Al_2O_3, BO_3 + 2 HO) + Al_2O_3, 3 HO (bei 100° getrocknet). — Bei Mischung kalter Lösungen von Kali-Alaun und überschüssigem zweifach-bors. Natron entsteht ein sehr voluminöser Niederschlag, welcher, nicht ausgewaschen und bei 100° getrocknet, nach Rose 4 (Al_2O_3, 2 BO_3 + 3 HO) + Al_2O_3, 3 HO + (NaO, 2 BO_3 + 5 HO), gemengt mit 1 At. schwefels. Kali oder Natron, ist; durch Auswaschen mit kaltem Wasser wird derselbe (nach dem Trocknen bei 100°) zu 2 (Al_2O_3, BO_3 + 2 HO) + Al_2O_3, 3 HO.

Rose untersuchte auch das Verhalten der Kohlensäure gegen Thonerde (3). Eine Lösung von schwefelsäurehaltiger Thonerde in Salzsäure gab mit kohlens. Ammoniak einen Niederschlag, welcher, mit siedendem und dann mit kaltem Wasser ausgewaschen bis das Waschwasser keine Schwefelsäure mehr enthielt, mit Salzsäure stark brauste und lufttrocken eine der Formel Al_2O_3, 3 HO + (NH_4O, 2 CO_2 + HO) nahezu entsprechende Zusammensetzung besaſs.

(1) Pogg. Ann. XCI, 452; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1854, 51; Ann. Ch. Pharm. XCII, 234; J. pr. Chem. LXII, 32; Instit. 1854, 377 — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 311 ff.; f. 1853, 318. — (3) Vgl. die Angaben von Muspratt im Jahresber. f. 1849, 265 und die frühere Untersuchung von H. Bley (J. pr. Chem. XXXIX, 1; Berzelius' Jahresber. XXVII, 166).

Wasserstoffhyperoxyd.

Ueber die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bei der Electrolyse von Wasser vgl. S. 257. Nach Bunsen (1) läfst sich die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd hierbei vollständig vermeiden, wenn man dem Wasser nur wenig Schwefelsäure zusetzt und den Zersetzungsapparat während der ganzen Dauer der Electrolyse in einem Wasserbad über 60° erhält.

Wöhler (2) theilt nach Versuchen von Geuther mit, dafs bei Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds in Berührung mit einer Säure und Manganhyperoxyd, wobei auch letzteres Sauerstoff verliert und ein Manganoxydulsalz bildet, für je 1 Aeq. Wasserstoffhyperoxyd 1 Aeq. Manganhyperoxyd zersetzt wird, so dafs aus dem Manganhyperoxyd hierbei eben so viel Sauerstoff entwickelt wird, wie aus dem Wasserstoffhyperoxyd.

Kohlenstoff.

Stenhouse (3) machte Mittheilungen über die desinficirenden Wirkungen der Kohle. Turnbull hatte gefunden, dafs bei der Verwesung der Cadaver von Hunden zwischen Kohlenpulver in sonst offenen Kasten nach 6 Monaten nur die Knochen zurückgeblieben waren, ohne dafs während dieser Zeit sich irgend ein Geruch bemerkbar machte; die mit den Cadavern in nächster Berührung

(1) Pogg. Ann. XCI, 621. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCI, 127; J. pr. Chem. LXIII, 250; Pharm. Centr. 1854, 752. Brodie fand bei erneuerten Versuchen über die Reduction der Metalloxyde durch Baryumhyperoxyd (Chem. Soc. Qu. J. VII, 304; J. pr. Chem. LXIV, 474; Pharm. Centr. 1855, 252; seine früheren Versuche vgl. im Jahresber. f. 1850, 296) solche einfache Verhältnisse zwischen dem aus dom Baryumhyperoxyd und dem aus dem anderen Metalloxyd entwickelten Sauerstoff nicht. Bei Anwendung von salpeters. Silberoxyd fand er je nach der Temperatur und der Menge der angewendeten Silberlösung die bei Einwirkung auf Baryumhyperoxyd aus dem Silberoxyd sich abscheidenden relativen Mengen Sauerstoff sehr verschieden; ebenso bei Einwirkung von Baryumhyperoxyd auf Manganhyperoxyd oder Bleihyperoxyd und verdünnte Säure. — (3) Pharm. J. Trans. XIII, 454; Chem. Gaz. 1854, 132; Ann. Ch. Pharm. XC, 186; Dingl. pol. J. CXXXIII, 28; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 190; Pharm. Centr. 1854, 495.

gewesene Kohle enthielt wenig Ammoniak und keinen Schwefelwasserstoff, aber verhältnifsmäfsig erhebliche Mengen Salpetersäure und Schwefelsäure, nebst phosphors. Kalk. Wiederholte Versuche mit Thiercadavern ergaben dasselbe Resultat, dafs die Umgebung und Bedeckung derselben mit einer nur wenige Zoll dicken Schichte Kohlenpulver das Auftreten von übelem Geruch bei der Verwesung vollständig verhindert. Von dieser Wirkung der Kohle, schädliche Effluvien zu vernichten, erwartet Stenhouse nützliche Anwendungen, und er empfiehlt namentlich für ungesunde Localitäten einen vor das Gesicht zu befestigenden, mit zerkleinerter Holzkohle gefüllten Respirator, damit die einzuathmende Luft bei dem Ueberstreichen über die Kohle von den beigemengten Miasmen befreit werde. Kohlenstoff.

In einem Aufsatz über die Verbrennung der Kohle sucht Barreswil (1) zu zeigen, dafs die oft unschädliche Verbrennung von Kohlen in einer Wärmepfanne und die schädliche in einem schlecht ziehend gemachten Ofen nicht auf einer Verschiedenheit in der Menge der zutretenden Luft, sondern auf der Temperatur, bei welcher die Verbrennung der Kohle vor sich geht, beruhe. Bei niedriger Temperatur verbrennende Kohle bilde hauptsächlich Kohlensäure, bei hoher Temperatur verbrennende hingegen fast nur Kohlenoxydgas. — Erfahrungen über die giftigen Wirkungen des Kohlenoxydgases hat Chenot (2) mitgetheilt.

Reinsch (3) ist der Ansicht, die Formel der Borsäure werde am besten BO geschrieben. Boron. Borsäure.

Tissier (4) hat über das Verhalten der wässerigen Borsäure zu einigen schwer löslichen Substanzen Folgendes mitgetheilt. Kalkhydrat löst sich leicht in der siedenden Lösung des 25- bis 30fachen Gewichts krystallisirter Borsäure.

(1) J. pharm. [3] XXV, 172; J. pr. Chem. LXII, 298. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 735; Instit. 1854, 151; ferner Compt. rend. XXXVIII, 830. — (3) N. Jahrb. Pharm. II, 370. — (4) Compt. rend. XXXIX, 192; Instit. 1854, 262; J. pr. Chem. LXIII, 7; Pharm. Centr. 1854, 648.

Borsäure. Gewöhnliche gewässerte kohlens. Magnesia löst sich sehr leicht in wässeriger Borsäure, geglühte Magnesia hingegen nur sehr langsam. Eisenoxydulhydrat löst sich in der siedenden Lösung des 50- bis 60fachen Gewichts Borsäure; aus der Lösung scheidet sich bei Zutritt der Luft sofort Eisenoxyd ab. Manganoxydulhydrat löst sich in der siedenden Lösung des 25- bis 30fachen Gewichts Borsäure; die Lösung scheint sich an der Luft nicht zu verändern. Zinkoxyd löst sich, auch nach dem Erhitzen bis zum Rothglühen, in der siedenden Lösung des 50- bis 60fachen Gewichts Borsäure. Thonerde und Eisenoxyd lösen sich weder bei Einwirkung wässeriger Borsäure auf ihre Hydrate, noch bei Zersetzung ihrer Salze durch bors. Natron bei Gegenwart überschüssiger Borsäure. Kohlens. Baryt, kohlens. Kalk und wasserfreie kohlens. Magnesia lösen sich nicht in wässeriger Borsäure. Aus einer sauren (salzs. oder salpeters.) Lösung von phosphors. Kalk (oder von Chlorcalcium und einem löslichen phosphors. Salz), welcher ein Ueberschufs von Borsäure zugefügt ist, schlägt sich auf Zusatz einer zur Sättigung der stärkeren Säure hinlänglichen Menge von bors. Natron alle Phosphorsäure an Kalk gebunden nieder, und zwar habe der Niederschlag stets die Zusammensetzung 8 CaO, 3 PO_5.

Ueber das Verhalten der Borsäure zu Thonerde vgl. S. 297.

Die Krystalle des vierfach-bors. Ammoniaks NH_4O, 4 BO_3 + 7 HO bestimmte Schabus (1) als rhombisch, übereinstimmend mit Rammelsberg (2), von welchem übrigens Schabus in der Stellung der Krystalle und der Deutung einzelner Flächen abweicht und es wahrscheinlich macht, dafs die von Rammelsberg als einfache betrachteten Krystalle Zwillingskrystalle waren. Nach Schabus zeigt das Salz die Flächen $0P . P . \infty P . \infty \bar{P} \infty$, und nimmt es häufig prismatische Form an durch Vorherrschen

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 31. — (2) Jahresber. f. 1853, 321.

von 0 P und 4 in Einer Zone liegenden Flächen von P; für P ist das Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 0,9801 : 0,8117; P : P in den Endkanten = 114°31′ und 98°28′, in den Seitenkanten = 115°58′; ∞ P : ∞ P = 79°16′. Berührungszwillinge kommen vor, wo die Zusammensetzungsfläche parallel ∞ P ist. Spaltbarkeit war nicht nachzuweisen.

Skoblikoff (1) theilt vorläufig mit, dafs er, gemeinschaftlich mit Radloff, durch Behandlung bors. Salze mit Schwefelkohlenstoff bei höherer Temperatur das Schwefelboron dargestellt, und aufserdem auf diesem Wege mehrere Schwefelmetalle erhalten habe. Schwefelboron.

Nach Cari-Mantrand (2) kann man aus der Knochenasche den ganzen Gehalt an Phosphor erhalten, wenn man über ein inniges Gemenge gleicher Theile Holzkohle und Knochenasche bei starker Rothglühhitze getrocknetes Chlorwasserstoffgas leitet; Kohlenoxyd und Phosphordämpfe entwickeln sich und im Rückstand findet man nur Kohle und Chlorcalcium. Noch schneller wirkt unter gleichen Umständen reines Chlorgas an der Stelle von Chlorwasserstoff. Auf phosphors. Kalk (Knochenasche) wirkt Chlor allein bei Rothglühhitze nicht ein; ist aber dem ersteren nur so viel Kohle zugesetzt, als zur Reduction des Kalks nöthig ist, so bildet sich bei Einwirkung von trockenem Chlorgas eine ziemlich grofse Menge wasserfreier Phosphorsäure. — Schwefels. Kalk, mit so viel Kohle gemengt, dafs aller Sauerstoff des ersteren zu Kohlenoxyd werden kann, wird durch Chlorwasserstoffgas bei Rothglühhitze leicht zersetzt, unter Bildung von Chlorcalcium, Kohlenoxyd, Schwefeldampf und etwas Schwefelwasserstoff. Schwefels. Kalk wird auch schon für sich bei Rothglühhitze durch Chlorwasserstoff zu Chlorcalcium zersetzt, und die ausge- Phosphor.

(1) Petersb. Acad. Bull. XII, 319; Pharm. Centr. 1854, 464; Chem. Gaz. 1854, 289. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 864; Instit. 1854, 176; Arch. ph. nat. XXVI, 178; J. pr. Chem. LXII, 238; Dingl. pol. J. CXXXII, 373.

schiedene Schwefelsäure destillirt theilweise unverändert, theilweise wird sie zu schwefliger Säure und Sauerstoff zerlegt. Schwefels. Kalk wird bei hoher Temperatur auch durch Ueberleiten von trockenem Chlorgas zu Chlorcalcium; die ausgeschiedene wasserfreie Schwefelsäure zerlegt sich dabei gröfstentheils zu schwefliger Säure und Sauerstoff. Noch leichter geht die Umwandlung von schwefels. Kali und schwefels. Natron zu Chlormetallen bei Einwirkung von Chlor in Rothglühhitze vor sich.

Ueber Schwärzung von käuflichem Phosphor beim Aufbewahren machte R. Wild (1) Mittheilung; in dem von ihm beobachteten Fall nimmt er Ausscheidung von Phosphoreisen Fe_2P als die Ursache der Schwärzung an.

Phosphorsäure. Odling (2) erhielt durch Lösen von glasartigem metaphosphors. Natron (durch Glühen von phosphors. Natron-Ammoniak dargestellt) in eiskaltem Wasser, Fällen mit einer kalten Lösung von dreibasisch-essigs. Bleioxyd, Zersetzen des ausgewaschenen, in Wasser vertheilten Niederschlags mittelst Schwefelwasserstoff und (nach 20stündigem Stehenlassen) Filtriren eine Flüssigkeit, welche neben wenig Metaphosphorsäure viel gewöhnliche Phosphorsäure enthielt. Die von ihm aufgeworfene Frage, ob jener Niederschlag basisches metaphosphors. Salz oder neutrales gewöhnlich-phosphors. Salz gewesen, oder ob man die gewöhnlich-phosphors. Salze als basische betrachten könne, entscheidet er nicht mit Bestimmtheit.

Schwefel. In den früheren Jahresberichten wurden bereits wiederholt Untersuchungen über eigenthümliche Modificationen des Schwefels besprochen (3), namentlich über den in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel und über das Auskrystallisiren monoklinometrischen Schwefels aus Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur. Ueber den Einflufs des

(1) Arch. Pharm. [2] LXXIX, 262. — (2) Chem. Soc. Qu. J. VII, 17. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 366; f. 1851, 314 ff.; f. 1852, 335.

Erhitzens und Abkühlens auf den Schwefel hat nun auch Magnus (1) Untersuchungen angestellt, und eine rothe und eine schwarze Modification des Schwefels entdeckt. Schwefel.

Der auf etwa 360° erhitzte und rasch abgekühlte Schwefel ist nicht mehr vollständig löslich in Schwefelkohlenstoff und wird es selbst nicht nach monatelangem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber nach neuem Schmelzen und langsamem Erkalten oder durch längeres Erhitzen auf 100 bis 130°. Durch rasches Abkühlen (Eingiefsen eines dünnen Strahls geschmolzenen Schwefels in kaltes Wasser) liefsen sich indefs doch nie mehr als etwa 40 pC. des Schwefels in die unlösliche Modification überführen. Auch die Schwefelblumen enthalten etwa $^1/_3$ ihres Gewichts an unlöslichem Schwefel. Durch wiederholtes Erhitzen auf 300° (nicht beim Erhitzen auf nur 160 bis 170° etwa) und rasches Abkühlen wird der Schwefel immer dunkler gefärbt; den so erhaltenen dunkelrothbraunen, beim Aufbewahren früher oder später blafsroth werdenden, Schwefel bezeichnet Magnus als *umgeschmolzenen Schwefel*; er besteht etwa zu $^1/_3$ aus unlöslichem Schwefel, einem Gemenge von unlöslichem gelbem und schwarzem Schwefel. Bei wiederholter Behandlung des umgeschmolzenen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff, wo zuerst rothe, später hellere Lösungen entstehen, bleibt das Unlösliche als gelbes Pulver zurück; dasselbe wird beim Erwärmen auf 100° weich und schmierig, und giebt dann an Schwefelkohlenstoff gelben Schwefel ab, da bei 100° der darin enthaltene gelbe Schwefel leichter in die lösliche Modification übergeht, als der schwarze. Nach wiederholtem (nie zu lange andauerndem) Erhitzen dieses Pulvers auf 100° und Behandeln mit Schwefelkohlenstoff bleibt ein chocoladebrau-

(1) Pogg. Ann. XCII, 308; Phil. Mag. [4] VIII, 177; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 215; Ann. Ch. Pharm. XCII, 238; Pharm. Centr. 1854, 557; Wien. Acad. Ber. XIII, 345; J. pharm. [3] XXVI, 149; Instit. 1854, 310.

Schwefel. nes Pulver; durch Schmelzen desselben bei 300° und plötzliche Abkühlung erhält man eine schwarze, schmierige, fadenziehende Masse, die erst nach längerer Zeit fest wird und dann ein glasartiges Ansehen hat. Dieser *schwarze Schwefel* löst sich nicht oder nur sehr wenig in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Benzol, Terpentinöl und Chloroform; nach längerem Erhitzen auf 100° löst er sich in Schwefelkohlenstoff zu einer viel gelben und wenig rothen Schwefel enthaltenden Lösung. Sein Schmelzpunkt ist nicht merklich von dem des gewöhnlichen Schwefels verschieden; bei 180 bis 200° wird er dickflüssig; er kann ohne Veränderung seiner Farbe gekocht werden; bei der Destillation giebt er gewöhnlichen gelben Schwefel. — Wird der schwarze Schwefel nur einige Zeit auf 130 bis 150° erwärmt, so hat er nach dem Erkalten braune Farbe nnd krystallinisches Gefüge; er ist nun in Schwefelkohlenstoff löslich, und die Lösung enthält viel rothen und wenig gelben Schwefel. Bei langsamem Eindampfen der Lösung krystallisirt gelber Schwefel heraus, und zuletzt bleibt eine zähe rothe Flüssigkeit, die allmälig zu festem rothem Schwefel wird. Der *rothe Schwefel* ist, wenn man sein Erhärten durch Zerkleinern vor dem Festwerden befördert, eine cochenille- oder ziegelrothe Anhäufung einzelner amorpher Körner; er löst sich dann nicht mehr in Schwefelkohlenstoff (in welchem er nur bei grofser Vertheilung durch innige Mischung mit gelbem Schwefel löslich zu sein scheint), wenig in Alkohol, Aether, Benzol und Terpentinöl, etwas mehr in Chloroform; er bleibt bei gewöhnlicher Temperatur unverändert. Er wird bei längerem Erhitzen auf 100° zu gelbem löslichem Schwefel; nach dem Schmelzen bei 130 bis 150° und plötzlichem Abkühlen zu einer rothen, an der Oberfläche krystallinischen Masse; durch Erhitzen bis 300° und plötzliches Abkühlen zu schwarzem Schwefel; durch Sublimation zu gelbem Schwefel.

Der braune Schwefel von Radoboy in Ungarn, den man nach seiner Farbe für oft geschmolzenen und rasch

abgekühlten Schwefel halten könnte, ist nach der Untersuchung von Magnus (1) doch von diesem verschieden; ersterer giebt mit Schwefelkohlenstoff eine hellgelbe Lösung und hinterläfst einen kaum 0,2 pC. betragenden Rückstand, der aus einem Silicat von Kalk, Thonerde und Eisen und aus einer bituminösen Substanz besteht. Auch die grünliche Färbung des Schwefels von Schmölnitz in Ungarn beruht auf einer in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Beimengung, die in zu geringer Menge erhalten wurde, als dafs sie genauer hätte untersucht werden können. Schwefel.

Ueber den Schmelzpunkt und die Umwandlungen des Schwefels hat auch Brodie (2) Untersuchungen angestellt, als deren Resultate er Folgendes angiebt. Rhombisch (aus Schwefelkohlenstoff, Weingeist oder Benzol) krystallisirter Schwefel schmilzt bei 114°,5; der rhombisch krystallisirte Schwefel erleidet indefs schon bei 100 bis 114,°5 (schneller im feingepulverten Zustand als in dickeren Krystallen) Umwandlung in die monoklinometrische Modification, welche erst bei höherer Temperatur schmilzt. Bei 114°,5 geschmolzener und nicht über 115° erhitzt gewesener Schwefel bleibt nach dem Erkalten stets durchsichtig; stärker erhitzt gewesener Schwefel wird nach dem Erstarren undurchsichtig. — Die monoklinometrische Modification des Schwefels schmilzt bei 120°, und wird nicht stärker erhitzt, so tritt auch fast genau bei dieser Temperatur wieder die Erstarrung ein; stärker erhitzt gewesener Schwefel erstarrt erst bei niedrigerer Temperatur (bis zu 111°), und schmilzt bei nachherigem Erwärmen wieder nahezu bei der Temperatur, bei welcher er erstarrte. Nach Brodie beginnt der Schwefel über 120°, in die leichter schmelzbare zähe Modification

(1) Berl. Acad. Ber. 1854, 428; Pogg. Ann. XCII, 657; J. pr. Chem. LXIII, 220; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 241; Pharm. Centr. 1854, 720. — (2) London Royal Society's Proceedings VII, 24; Phil. Mag. [4] VII, 439; Chem. Gaz. 1854, 195; J. pr. Chem. LXII, 336; Ann. Ch. Pharm. XCII, 286; Pharm. Centr. 1854, 517; Arch. ph. nat. XXVII, 55; Instit. 1854, 283.

Schwefel. überzugehen. Bis zum Siedepunkt erhitzter und dann in Wasser gegossener Schwefel zeigte nach dem Erhärten den Schmelzpunkt 112°; er wurde vor dem Schmelzen durchsichtig, zähe und elastisch. — Die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification des Schwefels schmilzt erst beträchtlich über 120°; der Schmelzpunkt derselben wurde von Brodie nicht genauer bestimmt. — Einige Zeit auf 100° erwärmt zeigten Stückchen dieser unlöslichen Modification deutliche Schmelzung (nach Brodie's Ansicht durch die Wärmeentwickelung beim Uebergang in die lösliche Modification), Stückchen rhombischen Schwefels Undurchsichtigkeit und Abrundung der Kanten, Stückchen monoklinometrischen Schwefels keine Veränderung. — Das Undurchsichtigwerden der monoklinometrischen Krystalle des Schwefels beruht nach Brodie nicht auf der Umwandlung in rhombischen Schwefel, sondern auf dem Erhärten des in den Krystallen mechanisch zwischengelagerten zähen Schwefels; solche undurchsichtig gewordene Krystalle hinterlassen beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff immer einen unlöslichen Antheil. — Geschmolzener und stark erhitzter Schwefel wird bei plötzlichem Abkühlen in einer Mischung von starrer Kohlensäure und Aether fest, hart und vollkommen durchsichtig, dann bei mittlerer Temperatur weich und elastisch; Brodie hält diesen Zustand für die feste Form, welche dem zähflüssigen Schwefel entspreche.

Schweflige Säure. Nach A. Overbeck (1) wirkt trockene schweflige Säure weder in der Kälte noch in der Wärme auf Manganhyperoxyd ein, feuchte hingegen rasch unter Bildung von schwefels. Manganoxydul. Bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Bleihyperoxyd fand er in der Wirkung des trockenen und des feuchten Gases keinen Unterschied, aber heftigere Einwirkung in der Kälte als in der Wärme.

(1) Arch. Pharm. [2] LXXVII, 2.

Graf (1) fand Marignac's (2) Beobachtung bestätigt, dafs bei der Destillation der durch wiederholtes Umkrystallisiren erhaltenen Schwefelsäure SO_3, HO zuerst wasserfreie Schwefelsäure und dann Schwefelsäure mit einem etwas gröfseren Wassergehalt übergeht. — Pohl (3) untersuchte Krystalle, die sich in der Kälte in englischer Schwefelsäure ausgeschieden hatten. Sie gaben geschmolzen eine Flüssigkeit von 1,788 spec. Gew. bei 17°,5 und 72,1 pC. SO_3; in SO_3, 2 HO sind 69,0 pC. SO_3 enthalten, und Pohl glaubt, dafs jene Krystalle diese Verbindung, mit anhängender concentrirterer Schwefelsäure, gewesen seien. Schwefelsäure.

Williamson (4) hat die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids PCl_5 auf s. g. Schwefelsäurehydrat untersucht, und findet in den Resultaten eine Unterstützung seiner Ansicht, dieses, wie die zweibasischen Säuren überhaupt, leite sich von 2 Atomen Wasser (2 H_2O_2) ab, indem 1 Atom Wasserstoff aus jedem derselben austrete, und für diese 2 Atome Wasserstoff 1 Atom einer untheilbaren Atomgruppe eintrete. Aus der Schwefelsäure $S_2O_4{}^{H}_{H}{}^{O_2}_{O_2}$ wird bei Einwirkung des Phosphorsuperchlorids zuerst $S_2O_4{}^{H\,O_2}_{Cl}$, bei fortgesetzter Einwirkung Chlorschwefelsäure $S_2O_4Cl_2$; das Phosphorsuperchlorid wird zu Phosphoroxychlorid PO_2Cl_3, theilweise auch zu einer über 145° siedenden Verbindung, wahrscheinlich PO_4Cl, und wenn es nicht in grofsem Ueberschufs angewendet wurde, theilweise auch zu Phosphorsäurehydrat. — Die Verbindung S_2HO_6Cl, *Chlorwasserstoff-Schwefelsäure*, kocht bei 145° und ist ohne Zer-

(1) Vierteljahresschr. pr. Pharm. III, 551; N. Jahrb. Pharm. II, 378. — (2) Jahresber. f. 1853, 324 f. — (3) Wien. Acad. Ber. XII, 89. — (4) London Royal Society's Proceedings VII, 11; Phil. Mag. [4] VII, 365; Chem. Gaz 1854, 189; Chem. Soc. Qu J. VII, 180; J. pr. Chem. LXII, 377; Ann. Ch. Pharm. XCII, 242; Ann. ch. phys. [3] XLI, 489; Instit. 1854, 274.

Schwefelsäure.

setzung flüchtig; in vieles kaltes Wasser gegossen sinkt sie theilweise unter und löst sie sich nur allmälig zu Schwefelsäure und Salzsäure, während bei Zusatz von wenig Wasser zu derselben diese Zersetzung mit explosionsartiger Heftigkeit eintritt; beim Erwärmen mit Chlornatrium bildet sie unter Entwickelung von Chlorwasserstoff eine Verbindung S_2NaO_6Cl; beim Zusatz zu geschmolzenem Salpeter bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt sie einen farblosen, nach Königswasser riechenden Dampf, der mittelst Wasser zersetzt Salpetersäure und Salzsäure giebt und wohl NO_4Cl ist. Williamson hält es für wahrscheinlich, dafs diese Verbindung mit der von H. Rose beschriebenen und als S_2O_5Cl (oder SCl_3, 5 SO_3) betrachteten identisch sei, und giebt noch an, dafs sie sich auch bei Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf wasserfreie Schwefelsäure, und nach Versuchen von Railton bei Einwirkung von stark erhitztem Platinschwarz auf ein unvollständig getrocknetes Gemenge von Chlor und schwefliger Säure bildet.

Nach einer Mittheilung von Odling (1) hat derselbe gemeinschaftlich mit Abel die Regnault's Chlorschwefelsäure SO_2Cl entsprechende *Bromschwefelsäure* als einen weifsen, festen, krystallinischen, flüchtigen Körper erhalten, welcher mit überschüssigem schwefels. Silber in eine Glasröhre eingeschmolzen und im Oelbad erhitzt Bromsilber und wasserfreie Schwefelsäure giebt ($SO_2Br + AgO, SO_3 = AgBr + 2\ SO_3$).

Schwefelkohlenstoff.

Tiffereau (2) hat Beobachtungen mitgetheilt über die Einwirkung des Sonnenlichts auf ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelkohlenstoff. Schmilzt man 3 Volume concentrirte Salpetersäure und 1 Volum Schwefelkohlenstoff in ein Glasrohr ein, so dafs dieses zu $^4/_5$ leer bleibt, und setzt es den Sonnenstrahlen aus, so bildet sich allmälig Untersalpetersäure und, nach wochenlanger Ein-

(1) Chem Soc. Qu. J. VII, 2. — (2) Compt. rend. XXXIX, 692; J. pr. Chem. LXIII, 307; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 864.

wirkung, in dem oberen Theil des Rohrs ein Anflug von Krystallen, die sich wieder lösen und wieder erneuern. Eine genauere Untersuchung der Zersetzungsproducte wurde nicht ausgeführt; häufig fanden bei diesen Versuchen Explosionen der Röhren statt.

Chatin (1) hat zur Bestimmung des Gehalts an Jod in der Luft, dem Wasser, dem Boden und den Nahrungsmitteln einen Theil der Schweiz, der Lombardei und von Deutschland bereist, und nach den Ergebnissen seiner Versuche beharrt er bei der Ansicht (2), ein unzureichender Jodgehalt in der Luft und in den Nahrungsmitteln sei die hauptsächlichste Ursache des Vorkommens von Kropf und Kretinismus. — Luca (3), welcher die Unreinheit der Reagentien als bei den vielen Angaben über die Verbreitung des Jods wesentlich mit in's Spiel kommend betrachtet, konnte bei Anwendung reiner Reagentien (zu Paris) kein Jod finden in der Kalilauge, durch welche 11433 Liter Luft geleitet worden waren; kein Jod bei wiederholter Untersuchung von 4 bis 8 Liter Regenwasser; kein Jod bei wiederholter Untersuchung des Wassers von 4 bis 12 Kilogramm Schnee. — Chatin (4) theilt mit, dafs man in 1 bis $1/2$ Liter Thau (der mittelst eines ausgespannten Tuchs aufgefangen wird) leicht nach dem Eindampfen mit kohlens. Kali den Gehalt an Jod auffinden könne. — Van Ankum (5) veröffentlichte Versuche, wonach in den Brunnen- und Flufswassern, in der Luft (5000 bis 16000 Liter etwa wurden durch Kalilösung geleitet) und in dem Regenwasser der Niederlande Jod fast durchgängig gefunden wurde. Jod.

(1) Compt. rend. XXXVIII, 83; Instit. 1854, 80; J. pr. Chem. LXI, 361; Pharm. Centr. 1854, 136. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 267 f.; f. 1851, 319. 320; f. 1852, 341; f. 1853, 329 f. — (3) J. pharm. [3] XXVI, 250; J. chim. méd. [3] X, 513; Chatin's Bemerkungen J. pharm. [3] XXVI, 438. — (4) Compt. rend. XXXIX, 1083; Instit. 1854, 418; J. pr. Chem. LXIV, 312; Pharm. Centr. 1855, 49. — (5) J. pr. Chem. LXIII, 257; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 81.

Jodsäure.

Nach Schabus (1) sind die Krystalle der wasserfreien *Jodsäure* rhombisch, mit den vorherrschenden Flächen ∞P (manchmal durch Vorherrschen zweier paralleler Flächen von ∞P tafelartig) mit $0P . \frac{1}{2}\bar{P}\infty . \breve{P}\infty . \bar{P}\infty . +\frac{P}{2} . +\frac{\frac{1}{2}P}{2}$. Für P ist das Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 0,7586 . 0,7122; P : P in den Endkanten = 99°22′ und 105°12′, in den Seitenkanten = 125°7′; $\infty P : \infty P$ = 93°37′. Die Pyramidenflächen treten sphenoïdisch-hemiëdrisch auf. Spaltbarkeit ist vorhanden vollkommen nach $\bar{P}\infty$, unvollkommen nach $\breve{P}\infty$. — *Zweifach-jods. Kali* $KO, 2JO_5 + HO$ krystallisirt nach Schabus (2) gleichfalls rhombisch, mit den Flächen 0 P (vorherrschend). $P . \frac{2}{3}P . \bar{P}\infty . \frac{1}{2}\bar{P}\infty . \infty P . \infty\breve{P}\infty . \infty\bar{P}\infty$. Für P ist das Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 0,8973 : 0,7819, die Neigung der Flächen in den Endkanten = 111°13′ und 121°2′, in den Seitenkanten = 97°2′; $\infty P : \infty P$ = 82°4′. Die Krystalle sind unvollkommen spaltbar parallel 0 P. Schabus (3) hält das zweifach-jods. Kali für dimorph, sofern er auch monoklinometrische, gleichfalls als zweifach-jods. Kali betrachtete Krystalle beobachtete; an diesen fand er vorherschend die Flächen $\infty P2 . \infty P\infty . 0P . +P . -P$, und das Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale bestimmte er = 1 : 1,7307 : 0,8627 (Winkel der beiden ersteren Axen = 87°16′); $\infty P2 : \infty P2$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 78°48′, $0P : -P$ = 129°22′, $0P : +P$ = 128°9′; die Krystalle sind stets zu Zwillingen vereinigt, deren Zusammensetzungsebene parallel der Fläche $+\frac{1}{2}P\infty$ zu sein scheint.

Chlorjod.

J. Trapp (4) hat die Verbindungen des Chlors mit Jod untersucht. Bezüglich des krystallinischen Chlorjods

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 84. — (2) Daselbst, 86. — (3) Daselbst, 94. — (4) Petersb. Acad. Bull. XIII, 13; J. pr. Chem. LXIII, 108; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 641.

JCl_3 und des flüssigen Chlorjods JCl erhielt er mit dem bisher über diese Verbindungen Bekannten übereinstimmende Resultate. Eine mit dem flüssigen Chlorjod JCl isomere Verbindung erhielt er durch starkes Erhitzen von Jod in einer Retorte bis zum Schmelzen und Zuleiten eines raschen Stroms von trockenem Chlorgas in den Joddampf, bis eben alles Jod in der Retorte verschwunden war; der obere Theil der Retorte erfüllte sich mit einem dicken rothbraunen Dampf, und in der Vorlage sammelte sich die neue Verbindung in grofsen, hyacinthrothen, durchsichtigen Prismen und Tafeln, die bei 25° zu einer rothbraunen öligen Flüssigkeit schmolzen, sehr flüchtig waren und unangenehm rochen, in Weingeist und in Aether sich leicht zu braunen, sauer reagirenden Flüssigkeiten lösten, in Wasser sich nicht vollständig lösten (es schied sich Jod in feinen Nadeln ab; die Flüssigkeit reagirte sauer), und organische Stoffe intensiv braun färbten. Gewöhnliches (flüssiges) Chlorjod JCl ging, in Glasröhren eingeschmolzen, beim Erhitzen auf 120 bis 180° nicht in die krystallisirbare Modification über. Chlorjod.

Zur Darstellung gröfserer Mengen Bromwasserstoffsäure empfiehlt W. Knop (1), in einem flachen, etwas geneigten Gefäfs Brom, welches sich unter einer Schichte Wasser befindet, mit kleinen Stücken Phosphor durch Bewegen des Gefäfses wiederholt momentan in Berührung zu bringen, bis alles Brom verschwunden ist. Wenn eine gewisse Menge wässeriger Bromwasserstoffsäure in dieser Art dargestellt ist, kann man leicht mehr erhalten, indem man sie wiederholt mit Brom sättigt, und die entstehende braune Flüssigkeit mit Phosphor in Berührung bringt. Reines Brom wirkt auf gewöhnlichen Phosphor mit einer Heftigkeit ein, die sich bis zur Explosion steigern kann. Brom. Bromwasserstoff.

Untersuchungen von Fremy über das Fluor und seine Verbindungen sind bis jetzt nur auszugsweise bekannt ge- Fluor. Fluorverbindungen.

(1) Pharm. Centr. 1854, 436.

Fluorverbindungen.

worden (1). Wasserfreie Flufssäure stellte Fremy durch Destilliren von Fluorwasserstoff-Fluorkalium in Platingefäfsen dar; sie ist bei mittlerer Temperatur gasförmig, in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz aber zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit condensirbar, die auf Wasser heftig einwirkt und an der Luft weifse Dämpfe bildet; sie greift Glas rasch an. Wasserfreie Flufssäure läfst sich auch erhalten, indem man Fluorblei auf einer Unterlage von Kohle in einer Platinröhre mittelst trockenen Wasserstoffs zersetzt. — Verbindungen des Fluors mit Metallen stellte Fremy durch Einwirkung der Flufssäure auf Metalloxyde dar. Krystallisirt erhielt er die Fluorverbindungen des Zinks, Eisens und Bleis, ferner Zinnfluorür, Quecksilberfluorid und Fluorsilber (diese bisher als unkrystallisirbar betrachtete Verbindung scheidet sich aus der concentrirten Lösung in deutlichen Krystallen ab). Mit Goldoxyd oder mit Platinoxyd läfst sich die Flufssäure nicht verbinden. — Versuche, ob die Flufssäure Sauerstoff enthalte, gaben ein negatives Resultat, und Fremy betrachtet die jetzige Annahme über die Constitution derselben als erwiesen. — Die sauren Fluorsalze (Fluorwasserstoff-Fluormetalle) bilden sich leicht; sie werden beim Erhitzen zersetzt und geben, wenn sie wasserfrei sind, neutrale Fluorsalze und reine Flufssäure. Aetherschwefels. Kali und Fluorwasserstoff-Fluorkalium gaben bei der Destillation Fluoräthyl, ein dem Fluormethyl sich ähnlich verhaltendes Gas. — Die wasserhaltigen neutralen Fluorsalze zersetzen sich, wenn man versucht das Wasser aus ihnen auszutreiben, unter Entwicklung von Flufssäure und Hinterlassung von Metalloxyd. Krystallisirtes Fluorsilber zeigt schon beim Trocknen im luftleeren Raum diese Zersetzung; beim Erhitzen giebt es, wie auch das wasserhaltige Fluorquecksilber, Fluorwasserstoff, Sauerstoff

(1) Compt. rend. XXXVIII, 393; Instit. 1854, 109; J. pharm. [3] XXV, 241; J. pr. Chem. LXII, 65; Ann. Ch. Pharm. XCII, 246; Pharm. Centr. 1854, 485.

und Metall. — Die wasserfreien neutralen Fluorsalze werden beim Erhitzen nicht verändert. — Bei der Electrolyse von geschmolzenem wasserfreiem Fluorcalcium, Fluorkalium oder Fluorblei entwickelte sich am positiven Pol ein das Platin rasch angreifendes Gas; ein das Glas angreifendes Gas wurde frei, wenn trockenes Chlor oder Sauerstoff (welcher letztere rascher wirkt) auf Fluorcalcium, welches in einer Platinröhre stark glühend erhalten wurde, einwirkte. — Von seinen Analysen der Fluorverbindungen sagt Fremy, dafs sie die von Berzelius für das Atomgewicht des Fluors gegebene Zahl im Wesentlichen bestätigen.

Stickstoff. Salpetersäure.

Bence Jones (1) beharrt nach wiederholt angestellten Versuchen bei dem früher von ihm ausgesprochenen Resultat, dafs Ammoniak innerhalb des thierischen Organismus zu Salpetersäure umgewandelt werde (2), und weist Jaffé's (3) Einwurf gegen die von ihm angewendete Methode, die Anwesenheit der Salpetersäure zu constatiren, zurück.

C. Brunner (4) empfiehlt zur Darstellung rauchender Salpetersäure, ein Gemenge von 100 Th. krystallisirtem Salpeter und 5 Schwefelblumen mit 100 englischer Schwefelsäure zu destilliren, und nach dem Uebergehen von etwa 50 Th. der Mischung und wenn der Schwefel auf der flüssigen Mischung mit gelber Farbe schwimmt die Vorlage zu wechseln, da nun keine rauchende Säure mehr übergeht. Die schwefelsäurehaltige Säure wird durch nochmalige Destillation gereinigt; das Destillat trennt sich in zwei Schichten, deren obere Untersalpetersäure ist.

Salpeters. Salze.

In einer Mittheilung über die Isomerie bei dem salpeters. Kali und dem kohlens. Kalk erinnert Franken-

(1) London R. Soc. Proceed. VII, 94; Phil. Mag. [4] VIII, 217; Chem. Gaz. 1854, 317; Ann. Ch. Pharm. XCII, 90; J. pr. Chem. LXIII, 379. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 582; f. 1851, 322. — (3) Jahresber. f. 1853, 333. — (4) Aus den Mitth. d. naturf. Gesellsch. in Bern in J. pr. Chem. LXII, 384; Chem. Gaz. 1854, 240.

Salpeters. Salze. heim (1) zuerst an seine frühere Beobachtung (2), dafs bei dem Verdunsten eines Tropfens Salpeterlösung unter dem Mikroscop aufser den gewöhnlichen prismatischen Formen auch rhomboëdrische, von der Form des salpeters. Natrons, sichtbar sind, und theilt weiter folgende Wahrnehmungen mit. Aus langsam verdampfenden Tropfen wässeriger Salpeterlösung bilden sich fast nur rhomboëdrische Krystalle; in der rhomboëdrischen Form ist das salpeters. Kali leichter löslich, als in der prismatischen, und bildet leicht übersättigte Lösungen. In Berührung mit einem prismatischen Salpeterkrystall wird ein rhomboëdrischer sogleich trübe und zu einem Aggregat prismatischer Theilchen; auch durch Berührung mit anderen festen Körpern wird diese Umwandlung eingeleitet, doch schwieriger, wenn der rhomboëdrische Krystall erst trocken ist (ein prismatischer Salpeterkrystall bewirkt indefs auch an einem solchen sogleich die Umwandlung). Beim Erwärmen prismatischer Salpeterkrystalle bis nahe zum Schmelzpunkt werden dieselben zu Aggregaten rhomboëdrischer Theilchen. Die Umwandlungen lassen sich unter dem Mikroscop namentlich deutlich verfolgen, wenn man die Krystalle im polarisirten Lichte betrachtet. Frankenheim vergleicht diese Formänderungen mit denjenigen, welche der kohlens. Kalk, namentlich nach G. Rose's Beobachtungen, je nach der Temperatur zeigt.

In einer weiteren Mittheilung über die Krystallform einiger salpeters. und kohlens. Salze bespricht Frankenheim (3) namentlich die Krystallisation des salpeters. Ammoniaks. Unter dem Mikroscop zeigt ein verdunstender Tropfen einer Lösung dieses Salzes Dendriten, von welchen sich viele Fragmente nach dem Umrühren zu wohlausgebildeten Krystallen, von der Form des gewöhnlichen salpeters. Kalis, ergänzen. Beim Erwärmen bis nicht ganz 100°

(1) Pogg. Ann. XCII, 354; im Ausz. J. pharm. [3] XXVI, 234; Instit. 1855, 15. — (2) Pogg. Ann. XL, 447. — (3) Pogg. Ann. XCIII, 14.

werden diese Krystalle, wie sich namentlich bei Anwendung polarisirten Lichtes beobachten läfst, umgewandelt; die Krystallform, welche dem salpeters. Ammoniak für höhere Temperaturen zukommt, liefs sich nicht bestimmen. Als dem salpeters. Ammoniak isomorph betrachtet Frankenheim das zweifach-kohlens. Ammoniak, und er bespricht noch eine Reihe von Substanzen, theilweise von sehr unähnlicher atomistischer Zusammensetzung, welche ähnliche Krystallformen zeigen.

Bineau (1) hat die Resultate von Untersuchungen veröffentlicht, die er 1852 und 1853 über die Zusammensetzung der Luft zu Lyon und in der Umgegend angestellt hat. In mehreren Versuchsreihen suchte Bineau den relativen Gehalt der Luft an Ammoniak zu verschiedenen Jahreszeiten zu bestimmen; er setzte zu Lyon und in der Nähe dieser Stadt, zu Caluire, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Gefäfse der Luft aus, und bestimmte nach Ablauf eines jeden Monats, wie viel Ammoniak aus der Luft die Säure aufgenommen hatte; für Lyon trat eine bestimmtere Abhängigkeit des Ammoniakgehalts von den Jahreszeiten nicht hervor, wohl aber für Caluire, wo der Ammoniakgehalt während der 5 heifsesten Monate sich nahezu doppelt so grofs ergab, als für die 5 kältesten. Um auf die absolute Menge des Ammoniaks in der Luft schliefsen zu können, setzte Bineau gleichzeitig verdünnte Schwefelsäure zur Absorption des Ammoniaks und Kalilösung zur Absorption der Kohlensäure der Luft aus, und berechnete aus dem Verhältnifs der je in einem Monat absorbirten Mengen beider Körper und unter der Annahme, dafs die Luft durchschnittlich 0,0006 ihres Gewichts an Kohlensäure enthalte, den Ammoniakgehalt; er kommt zu dem Schlufs, die Luft in Lyon enthalte während des ganzen Jahres zwischen $^1/_4$ und $^1/_5$ Milliontheil, die Luft zu Caluire im Winter 40, im Atmosphärische Luft.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLII, 462.

Atmosphärische Luft.

Sommer 80 Billiontheile ihres Gewichts an Ammoniak. Ozongehalt der Luft liefs sich (durch Bläuung eines der Luft ausgesetzten Jodkaliumkleisterpapiers) auf dem Lande in der Nähe von Lyon fast stets, in Lyon selbst aber nur äufserst selten nachweisen, nach Bineau's Vermuthung, weil der Ozongehalt der dieser Stadt zugeführten Luft durch die an Ammoniak und organischen Substanzen relativ reichen Emanationen dieser Localität alsbald zerstört wird.

Ueber Ozongehalt der atmosphärischen Luft vgl. S. 287.

A. Vogel d. j. (1) untersuchte die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft zu München während der Cholera-Epidemie (am 10. bis 20. August 1854) und fand nach Brunner's Methoden in 100 Vol. Luft 20,2 bis 22,0 pC. Sauerstoff und 0,030 bis 0,040 pC. Kohlensäure; in 100 Gewichtstheilen Luft, die vorher von Kohlensäure und Wasser befreit war und über glühendes Kupferoxyd geleitet wurde, 0,0010 bis 0,0012 Kohlenstoff und 0,0008 bis 0,0022 Wasserstoff. Er kommt zu der Folgerung, dafs der Cholera-Krankheitsstoff nicht in Form einer gasartigen Kohlenwasserstoffverbindung in der Atmosphäre enthalten ist.

S. g. Jodstickstoff.

Für den s. g. Jodstickstoff hatte Gladstone (2) die von Bineau dafür aufgestellte Formel NHJ_2 bestätigt gefunden; Bunsen (3) war dagegen zu dem Resultate gelangt, es gebe, je nach der Darstellung, zwei eigenthümliche Verbindungen $NJ_3 + NH_3$ und $4\,NJ_3 + NH_3$. Gladstone (4) hat die Untersuchung dieses Gegenstands wieder aufgenommen. Er bemerkt zuerst, dafs seine Darstellungsweise des s. g. Jodstickstoffs von der durch Bunsen angewendeten verschieden gewesen sei, und dafs die von ihm angenommene Formel sich auch $2\,NJ_3 + NH_3$ schreiben läfst und dann den von Bunsen aufgestellten Formeln in-

(1) N. Repert. Pharm. III, 351; N. Jahrb. Pharm. II, 312; Pharm. Centr. 1854, 875. — (2) Jahresber. f. 1851, 326. — (3) Jahresber. f. 1852, 352. — (4) Chem. Soc. Qu. J. VII, 51; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 561; J. pr. Chem. LXIV, 83.

termediär ist. Für das wie früher (durch Fällen weingeistiger Jodlösung mit Ammoniak und Waschen des Niederschlags mit Wasser) dargestellte Präparat fand Gladstone nach der schon vorher von ihm angewendeten Methode (Zersetzung durch wässerige schweflige Säure) das Atomverhältnifs NHJ_2 im Wesentlichen bestätigt, und eine ähnliche Zusammensetzung fand er auch für den aus Lösungen von Jod und Ammoniak in wasserfreiem Alkohol dargestellten s. g. Jodstickstoff (für das auf letztere Art dargestellte Product hatte Bunsen die Formel $NJ_3 + NH_3$ gegeben). Versuche zur Entscheidung der Frage, ob diese atomistische Zusammensetzung in Bunsen's Weise oder anders auszudrücken sei, führten zu keiner Entscheidung.

Gladstone stellte auch Untersuchungen an über die Zusammensetzung des s. g. Chlorstickstoffs, welchen er in gewöhnlicher Weise durch Einwirkung von Chlorgas auf Chlorammonium bereitete. Nach der Menge der Zersetzungsproducte, welche er bei Einwirkung von Schwefelwasserstoffwasser und von wässeriger schwefliger Säure auf s. g. Chlorstickstoff erhielt, legt er dem letzteren die Formel N_2HCl_5 oder $NHCl_2 + NCl_3$ bei. S. g. Chlorstickstoff.

Die nach einem früher erschienenen Auszug im Jahresber. f. 1852, S. 356 f. erwähnte Untersuchung von H. Sainte-Claire Deville über kohlens. Ammoniak ist jetzt ausführlich mitgetheilt worden (1). Deville ist der Ansicht, nur bei Ausscheidung der Verbindungen von Kohlensäure mit Ammoniumoxyd aus Lösungen in Krystallen erhalte man diese Verbindungen rein; die Sublimation ergebe Gemenge. Nach seinen Versuchen giebt es nur zwei Verbindungen des Ammoniumoxyds mit der Kohlensäure, $2\,NH_4O,\ 3\,CO_2 + 3\,HO$ und $NH_4O,\ 2\,CO_2 + HO$; das einfach-saure Salz scheint bei gewöhnlicher Temperatur nicht Ammoniaksalze.

(1) Ann. ch. phys. [3] XL, 87; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 22; Ann. Ch. Pharm. XCII, 248; Pharm. Centr. 1854, 497.

Ammoniaksalze. zu existiren. — Die Verbindung 2 NH_4O, 3 CO_2 + 3 HO wird durch Lösen von käuflichem kohlens. Ammoniak in concentrirter Ammoniakflüssigkeit und Krystallisirenlassen, oder durch Versetzen der Lösung mit Weingeist, erhalten. Die sich bald bildenden grofsen durchsichtigen Krystalle sind rhombische Combinationen von $\infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . P$ (Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1,448 : 2,186 : 1; P : P in den Endkanten = 115°45′ und 138°40′, in den Seitenkanten = 79°20′); sie verlieren an der Luft bald Wasser und Kohlensäure und werden zu zweifach-kohlens. Salz. — Die Verbindung NH_4O, 2 CO_2 + HO krystallisirt beim Sättigen einer concentrirten Lösung von anderthalbfach-kohlens. Salz mit Kohlensäure, oder bei starker Abkühlung einer Lösung von käuflichem kohlens. Ammoniak, oder bei Zusatz von Weingeist, oder aus der Lösung von käuflichem kohlens. Ammoniak in vorher erwärmten Flüssigkeiten. Das auf eine dieser Arten erhaltene zweifach-kohlens. Ammoniumoxyd hat die schon von Miller und G. Rose beschriebene rhombische Form (auf die gewöhnlich dafür angenommene Stellung bezogen geben Deville's Messungen $\infty P : \infty P$ = 111°26′, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 136°, $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitt = 117°30′), für welche Krystalle H. Rose indefs die Zusammensetzung NH_4O, 2 CO_2 + $^3/_2$ HO angenommen hatte, während die von Deville dafür festgestellte Zusammensetzung NH_4O, 2 CO_2 + HO nach Rose einem mit dem zweifach-kohlens. Kali isomorphen Salz zukommen soll. Ein solches monoklinometrisch krystallisirtes zweifach-kohlens. Ammoniumoxyd konnte indefs Deville nicht mit Bestimmtheit erhalten; wohl aber waren die rhombischen Krystalle, welche eben besprochen wurden, manchmal sehr verzerrt. — Die von Rose angenommene, durch Sublimiren von käuflichem kohlens. Ammoniak zu erhaltende Verbindung NH_4O, 2 CO_2 + 2 HO hält Deville für ein Gemenge.

Metalle. Metallreduction durch Electrolyse. Bunsen, welcher schon früher die Darstellung des Magnesiums in grofsen Mengen durch Electrolyse des

Chlormagnesiums bewirkte (1), hat diesen Gegenstand weiter bearbeitet und über die Reduction des Chroms und einiger anderen Metalle auf galvanischem Wege Folgendes mitgetheilt (2). Die zersetzende Kraft eines electrischen Stroms hängt vorzüglich von der Dichtigkeit desselben ab, d. h. von dem Quotienten aus der Polfläche, an welcher die Electrolyse erfolgt, in die Stromstärke; ein Strom von gleichbleibender Stärke scheidet z. B. bei abnehmender Dichtigkeit (oder zunehmendem Querschnitt der reducirenden Polplatte) aus einer wässerigen Lösung von Chromchlorid metallisches Chrom, Chromoxydul, Chromoxyd und zuletzt Wasserstoff ab. Von Einflufs ist ferner die relative Masse der Gemengtheile des vom Strom durchflossenen Electrolyten; allmälige Vermehrung des Chromchlorürgehaltes einer Lösung bewirkt z. B. bei gleichbleibender Stromstärke und Poloberfläche, dafs an der Stelle von Chromoxydul metallisches Chrom ausgeschieden wird. Hinsichtlich der von Bunsen gegebenen Formeln für die Bestimmung der Stromdichtigkeit müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen. Zur Erlangung der gröfsten Stromdichtigkeit wendet er eine Zersetzungszelle an, deren einer Pol durch die innere Fläche eines Kohlentiegels gebildet wird, welcher in einem Porcellantiegel steht, mit Salzsäure gefüllt ist, und mittelst eines Wasserbades heifs erhalten wird; eine in diesem Tiegel stehende kleine Thonzelle enthält die Zersetzungsflüssigkeit und als zweiten Pol einen schmalen Platinstreifen, an dessen Oberfläche der Strom zu einer grofsen Dichtigkeit zusammengedrängt wird. Aus chromchloridhaltiger Chromchlorürlösung läfst sich auf diese Weise leicht metallisches *Chrom* in mehr als 50 Quadratmillimeter grofsen Blechen reduciren, welche zusam-

Metallreduction durch Electrolyse.

(1) Jahresber. f. 1852, 362. — (2) Pogg. Ann. XCI, 619; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 248; J. pr. Chem. LXII, 177; Ann. ch. phys. [3] XLI, 354; Instit. 1854, 259; Arch. ph. nat. XXVI, 342; Sill. Am. J. XVIII, 266.

Metallreduction durch Electrolyse.

menhängend aber spröde, und auf der dem Platinpol anliegenden Fläche vollkommen blank und metallglänzend sind. Das so erhaltene ganz reine Chrom sieht aus wie Eisen, ist aber an feuchter Luft beständiger; bei dem Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Oxyd; Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es unter Wasserstoffentwicklung schwierig als Oxydul; Salpetersäure greift es selbst beim Kochen kaum an; das spec. Gew. ist etwa $\frac{1}{7}$ gröfser, als es für das Chrom gewöhnlich angegeben wird, und entspricht fast genau dem aus dem spec. Volum der Magnesiumgruppe abgeleiteten Werthe. Bunsen hebt das Interesse hervor, welches die Untersuchung des aus der grünen und des aus der blauen Salzmodification des Chroms reducirten Metalls haben kann, ob nämlich sich auch bei dem daraus abgeschiedenen Metall die allotropischen Zustände wieder finden. Bei verminderter Stromdichtigkeit scheidet sich statt metallischen Chroms Chromoxydoxydul reichlich aus, das durch Auskochen mit Königswasser rein erhalten wird; es ist ein dunkelschwarzes, nicht krystallinisches, in keiner Säure lösliches Pulver, welches an der Luft wie Feuerschwamm aber unter lebhafterem Verpuffen zu grünem Oxyd verbrennt; seine Zusammensetzung schwankt zwischen 2 CrO, Cr_2O_3 und 3 CrO, Cr_2O_3. — *Mangan* läfst sich in derselben Weise aus Manganchlorür in mehr als 100 Quadratmillimeter grofsen, spröden, auf Einer Seite metallglänzenden Blechen erhalten, die sich an feuchter Luft fast so leicht wie Kalium oxydiren. Bei verminderter Stromdichtigkeit entsteht auch hier schwarzes Manganoxydoxydul, welches sich in Salzsäure leicht zu einer dunkel-braunschwarzen Flüssigkeit löst, die mit Kali einen schwarzbraunen Niederschlag giebt und beim Kochen zu Manganchlorür wird. — Durch Anwendung eines amalgamirten Platindrahtes statt des Bleches läfst sich die Stromdichtigkeit noch mehr steigern und die Reduction von Erdmetallen bewirken. In mit etwas Salzsäure angesäuerter, kochend heifser, concentrirter Lösung von Chlorcalcium überzieht sich der Draht mit einer

grauen Schichte von *Calcium*, das sich leicht ablösen läfst und nur wenig Quecksilber enthält; mit Wasser oder feuchter Luft in Berührung wird es unter Wasserstoffentwicklung zu Kalk; erhitzt verbrennt es mit lebhaftem Glanz. (Da sich an dem Platindraht bald ein Ueberzug von Kalk anlegt und den Strom unterbricht, mufs man öfter den Draht von diesem Ueberzug befreien und von neuem amalgamiren). Viel weniger schwierig ist die Reduction von *Baryum*, das aus einem mit schwach salzs. Wasser angerührten Chlorbaryumbrei bei 100° leicht in Mengen von 1 Grm. als festes, silberweifses, sehr krystallinisches (an der Luft unter Abscheidung von Barythydrat sich stark erhitzendes) Amalgam erhalten wird, welches, in einem ausgeglühten Kohlenschiffchen in einem Wasserstoffstrom erhitzt, das Metall als eine aufgeblähte dunkel angelaufene, in den Blasenräumen oft eine silberweifse metallglänzende Oberfläche zeigende Masse zurückläfst. — Bei dem Versuch, Baryum, Strontium oder Calcium nach dem zur Reduction des Magnesiums angewendeten Verfahren abzuscheiden, wird der Strom, ohne dafs Metall reducirt wurde, bald unterbrochen, nach Bunsen's Ansicht wahrscheinlich durch Ueberziehen des negativen Pols mit einer Schichte von Oxyd (durch einen Rückhalt von Wasser im selbst stark geglühten Chlorid gebildet) und von Silicium (aus gelöster Kieselerde des Tiegels herstammend).

Metallreduction durch Electrolyse.

Kalium. Kalisalze.

H. Sainte-Claire Deville (1) bestätigte für das durch Sättigen einer Lösung von einfach-kohlens. Kali mit Kohlensäure erhaltene *zweifach-kohlens. Kali* die Zusammensetzung KO, 2 CO_2 + HO und die monoklinometrische Krystallform. Er fand $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = 137°57′, $\infty P \infty : - P \infty$ = 126°50′, $\infty P \infty : + 2 P \infty$ = 127°45′. Nach Messungen von Sénarmont, welche Deville mittheilt, fand ersterer $\infty P : \infty P$ = 138°

(1) In der S. 317 angef. Abhandl.

ungefähr, $\infty P \infty : - P \infty = 126^{\circ}46'$, $\infty P \infty : + 2 P \infty = 127^{\circ}40'$, $0 P : - P \infty = 156^{\circ}49'$, $0 P : + 2 P \infty = 128^{\circ}49'$.

Nach Schabus (1) krystallisirt *einfach-bors. Kali* monoklinometrisch, mit den Flächen $\infty P \infty . + P . - P . 0 P . + P \infty$ und dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 1,0254 : 0,3737 (Winkel der beiden ersteren $86^{\circ}8'$); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $+ P : + P = 53^{\circ}36'$; $0 P : + P = 108^{\circ}12'$.

A. Overbeck (2) machte Mittheilung über die Darstellung des *Jodkaliums* aus Jodoform.

Natrium. Beobachtungen über das Verbrennen des Natriums auf Wasser hat W. Knop (3) mitgetheilt.

Natronsalze. *Zweifach-kohlens. Natron* NaO, 2 CO_2 + HO krystallisirt nach Schabus (4) monoklinometrisch, mit den vorherrschenden Flächen $\infty P 2 . (\infty P \infty) . + P 2 . - P . - P 2$ und dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 2,1345 : 1,3959 (Winkel der beiden ersteren $86^{\circ}41'$); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P 2 : \infty P 2 = 104^{\circ}56'$, $- P 2 : - P 2 = 144^{\circ}50'$, $+ P 2 : + P 2 = 143^{\circ}24'$; $- P : (\infty P \infty) = 122^{\circ}22'$; die Krystalle sind leicht spaltbar parallel $- P \infty$, weniger leicht parallel $- P$.

Lieben (5) hat, im Anschlufs an Loewel's (6) Versuche mit übersättigten Lösungen von *schwefels. Natron*, zu zeigen gesucht, dafs es hauptsächlich der Staub der Luft sei, welcher das plötzliche Krystallisiren solcher Lösungen veranlasse; dafs die festen Körper in Berührung mit solchen Lösungen dann die Krystallisation nicht bewirken, wenn sie (durch Erhitzen, oder durch Einwirkung von

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 92. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXVII, 8; Pharm. Centr. 1854, 143. — (3) Pharm. Centr. 1854, 822. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 97. — (5) Wien. Acad. Ber. XII, 771; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 838; ferner Wien. Acad. Ber. XII, 1087. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1850, 294; f. 1851, 333 f; f. 1852, 358.

Schwefelsäure, Waschen und Trocknen in staubfreier Luft) von Staub befreit seien; dafs Luft bei dem Durchleiten durch solche Lösungen dann die Krystallisation nicht bewirke, wenn sie (z. B. durch Berührung mit glühendem Kupferoxyd und Schwefelsäure) von Staub befreit sei. Lieben's Erörterung, welche Rolle das Salz $NaO, SO_3 + 7 HO$ bei dem Vorgang der s. g. Uebersättigung spielt, gestattet nicht wohl einen kürzeren Auszug, und wir müssen auf die Abhandlung selbst verweisen. Natronsalze.

Stephani (1) empfiehlt zur Darstellung farbloser Krystalle von *Jodnatrium*, eine Lösung von Aetznatron mit Jod bis zur eben beginnenden Färbung zu versetzen, dann eine dem hierzu verbrauchten Jod gleiche Menge Jod zuzufügen, eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von eben so viel Natron, als zuerst angewendet wurde, zuzusetzen, zu schütteln, ruhig stehen zu lassen, zu filtriren und zur Krystallisation zu bringen.

G. Dahlmann (2) hat das spec. Gewicht von wässerigen Lösungen des sehr reinen Steinsalzes von Wilhelmsglück bei Schwäbisch-Hall (3) bestimmt. Auszugsweise theilen wir folgende Resultate mit (die Temperatur, für welche die Bestimmungen gelten, ist nicht angegeben; *A* ist der Procentgehalt an Steinsalz; *B* das spec. Gewicht) :

A	B	A	B	A	B
26,43	1,204	20	1,154	10	1,074
25	1,192	15	1,112	5	1,037

Wasserfreies *schwefels. Lithion* (die Art der Entstehung der Krystalle war nicht bekannt) krystallisirt nach Schabus (4) in hexagonalen Formen mit $0P . P . \infty P$ (Hauptaxe von $P = 1,6803$; $P : P$ in den Endkanten $= 127^{\circ}15'$, in den Seitenkanten $= 125^{\circ}28'$). Die Krystalle sind unvollkommen spaltbar parallel $0 P$. — Ganz übereinstimmende Lithium. Lithionsalze.

(1) J. pharm. [3] XXVI, 450. — (2) Württemb. naturwissensch. Jahreshefte, X. Jahrg, 275. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1228. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 16.

Krystallform zeigte *schwefels. Lithion-Kali*, nach Knobloch's Analyse LiO, $SO_3 + 2$ (KO, SO_3).

Nach Kremers (1) ist das *salpeters. Lithion* sehr geneigt, übersättigte Lösungen zu bilden. Ueber 10 bis 15° krystallisirt es in denen des Salpeters ähnlichen rhombischen Prismen; unter 10° in Rhomboëdern; beiderlei Krystalle sind sehr zerfliefslich. Die aus der übersättigten Lösung bei 1° sich ausscheidenden Krystalle sind feine Nadeln.

Baryum. Barytsalze. Hirzel (2) theilt mit, dafs er, doch nur Einmal, den *salpeters. Baryt* bei 0 bis 12° in farblosen Würfeln von der Zusammensetzung BaO, $NO_5 + 2$ HO erhalten habe. — Lichtentwicklung bei der Krystallisation des chlors. Baryts beobachtete Hutstein (3).

Der *arsens. Baryt* BaO, $AsO_5 + 2$ HO krystallisirt nach Schabus (4) monoklinometrisch, mit den Flächen ∞ P. (∞ P ∞) . (P ∞) und dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 1,7591 : 1,5175 (Winkel der beiden ersteren = 71°26'); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P : ∞ P = 84°36', (P ∞) : (P ∞) = 116°0'. Häufig sind Zwillingskrystalle mit der Zusammensetzungsfläche ∞ P ∞.

Strontium. Strontiansalze. Nach Sénarmont (5) sind die Krystalle des *salpeters. Strontians* SrO, $NO_5 + 5$ HO monoklinometrisch; im klinodiagonalen Hauptschnitt ist ∞P : ∞P = 113°35', (∞ P 3) : (∞ P 3) = 53°59', (P∞) : (P∞) = 131°40', (2 P∞) : (2P∞) = 96°11', + 2 P∞ : ∞P∞ = 143°30'; aufserdem zeigen sich die Flächen + 2 P 2, + 2 P und (∞ P ∞).

Calcium. Kalksalze. Nach Forchhammer (6) läfst sich Apatit künstlich krystallisirt darstellen durch Zusammenschmelzen von drei-

(1) Pogg. Ann. XCII, 520; J. pr. Chem. LXIII, 251; Pharm. Centr. 1854, 704; Instit. 1854, 364. — (2) Zeitschr. Pharm. 1854, 49. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXVII, 187. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 112. — (5) Ann. ch. phys. [3] XLI, 326. — (6) Aus Oversigt over det k. danske Vidensk. Selsk. Forhandl. 1853, Nr. 3 u. 4 in Ann. Ch. Pharm. XC, 77. 322; Pogg. Ann. XCI, 568; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 171; Pharm. Centr. 1854, 515; Instit. 1854, 319; J. pharm. [3] XXVI, 151.

basisch-phosphors. Kalk oder von Knochenasche mit der vierfachen Menge Chlornatrium, und langsames Abkühlen der geschmolzenen Masse; in der erkalteten Masse zeigen sich Höhlungen mit zahlreichen feinen sechsseitigen Säulen von der Zusammensetzung des Apatits. Eine Nachbildung dieses Minerals auf nassem Wege gelang nicht. — Nach Forchhammer verhält sich das Chlornatrium bei seiner Schmelzhitze gegen eine Menge Verbindungen ebenso, wie Wasser in niedrigeren Temperaturen, und bei der grofsen Masse des auf der Erde befindlichen Chlornatriums glaubt er, dafs dasselbe eine wichtige Rolle bei der Bildung zahlreicher Substanzen zu der Zeit gespielt haben müsse, wo das Wasser auf der Erdrinde noch nicht verdichtet war. Kalksalze.

Nach Tipp (1) löst sich Gyps $CaO, SO_3 + 2 HO$ bei 15 bis 20° in dem 388fachen Gewicht Wasser, Anhydrit CaO, SO_3 bei derselben Temperatur in dem 492fachen Gewicht Wasser. Beide Lösungen trüben sich nicht beim Erwärmen, sondern erst beim Verdampfen von Wasser; beim nachherigen Erkalten bilden sich übersättigte Lösungen.

Die Krystalle des *unterphosphorigs. Kalks* $CaO, PO + 2 HO$ bestimmte Schabus (2) als monoklinometrisch, mit den Flächen $0 P . - P . \infty P . (2 P \infty) . - P \infty$; Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale $= 1 : 0{,}8636 : 0{,}7217$ (Winkel der beiden ersteren $= 75°12'$); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $- P : - P = 103°56'$, $\infty P : \infty P = 81°40'$; $(2 P \infty) : (2 P \infty)$ im basischen Hauptschnitt $= 139°4'$. Die Krystalle sind vollkommen spaltbar parallel 0 P.

Für die rhombischen Krystalle der schwefels. Magnesia $MgO, SO_3 + 7 HO$ beobachtete Rammelsberg (3) die Winkel $\infty P : \infty P = 90°39'$ und $89°18'$, $P : P$ (an der Hauptaxe sich gegenüber liegend) $= 101°38'$, $\infty P : \bar{P} \infty =$ Magnesium. Salze desselben.

(1) Vierteljahresschr. pr. Pharm. III, 506; N. Jahrb Pharm. II, 375. — (2) In der S. 16 angef. Schrift, 100. — (3) In der S. 12 angef. Abhandl.

110°52'. Er ist nicht geneigt, bei diesem Salze Hemiëdrie anzunehmen, für welche indefs doch das fast alleinige Auftreten je zweier Pyramidenflächen an jedem Ende eines Krystalls, welches man bei langsamem Wachsenlassen einzelner Krystalle leicht beobachten kann, entscheidend sprechen dürfte.

Die Krystalle des Doppelsalzes von Chlormagnesium und Chlorammonium haben nach C. v. Hauer (1) die Zusammensetzung 2 MgCl + NH_4Cl + 12 HO.

Cer. Nach Schabus (2) bildet *schwefels. Ceroxyd* Ce_2O_3, 3 SO_3 honiggelbe hexagonale (gewöhnlich säulenförmige) Krystalle mit den Flächen P . ∞ P . 8 P . 0 P. Für P ist die Hauptaxe = 2,4463, P : P in den Endkanten 123°45,5'.

Die Krystalle des *schwefels. Ceroxyd-Ammoniaks* sind nach Schabus (3) monoklinometrisch, mit den Flächen ∞ P ∞ . (∞ P ∞) . 0 P . + P . − P; Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 1,1842 : 1,4542 (Winkel der beiden ersteren = 83°29'); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist + P : + P = 122°2', − P : − P = 127°19'. Die Krystalle sind ausgezeichnet spaltbar parallel (∞ P ∞); Zwillingskrystalle sind häufig, mit der Zusammensetzungsfläche + P ∞.

Lanthan. *Chlorlanthan* LaCl + x HO krystallisirt nach Schabus (4) hexagonal; die Krystalle zeigen P . 0 P . ∞ P; für P ist die Hauptaxe = 0,7337, P : P = 142°18'.

Didym. Die Krystalle des *Chlordidyms* DiCl + 4 HO sind nach Schabus (5) monoklinometrisch, mit den vorherrschenden Flächen − P . ∞ P . 0 P . − ½ P . ∞ P ∞ . + P ∞; Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,7376 : 0,4093 (Winkel der beiden ersteren = 75°42'); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P : ∞ P = 59°36', − P : − P = 76°42'; 0 P : ∞ P = 97°3'; 0P:

(1) Wien. Acad. Ber. XIII, 452; J. pr. Chem. LXIII, 434. — (2) In der S. 16 angef. Schrift, 18. — (3) Daselbst, 103. — (4) Daselbst, 19. — (5) Daselbst, 105.

— $\frac{1}{2}$ P = 130°46′. Parallel + P ∞ findet vollkommene Spaltbarkeit statt.

Aluminium.

Wöhler (1) erhielt zuerst (1827) das Aluminium durch Reduction von Chloraluminium mittelst Kalium als ein graues Pulver. Später (1845) fand Wöhler (2), dafs bei dieser Reduction das Aluminium auch in geschmolzenen Kügelchen erhalten wird, und er erkannte es als ein zinnweifses, vollkommen geschmeidiges und hämmerbares, an der Luft blank bleibendes, schon in der Löthrohrflamme schmelzendes Metall von 2,5 und nach dem Hämmern von 2,67 spec. Gewicht, welches bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser nicht zersetzt, aber bei 100° in Wasser langsam Wasserstoffgas entwickelt.

H. Sainte-Claire Deville (3) hat, seine Resultate nur mit denen der ersten Untersuchung Wöhler's vergleichend (4), als neu angegeben, dafs das Aluminium bei der Zersetzung des Chloraluminiums durch Kalium oder besser durch Natrium zu Metallkügelchen zusammengeschmolzen erhalten werden kann, welche silberweifs und geschmeidig sind, einen dem des Silbers nahe stehenden Schmelzpunkt haben, 2,56 spec. Gew. zeigen, sich in trockner oder feuchter Luft selbst beim Schmelzen und Giefsen

(1) Pogg. Ann. XI, 146; Berzelius' Jahresber. VIII, 108. — (2) Ann. Ch. Pharm. LIII, 422; Berzelius' Jahresber. XXV, 145. — (3) Compt. rend. XXXVIII, 279; Instit. 1854, 45; J. pharm. [3] XXV, 248; Arch. ph. nat. XXV, 288; J. pr. Chem. LXI, 385; Pharm. Centr. 1854, 220; Pogg. Ann. XCI, 494; Phil. Mag. [4] VII, 230. — (4) Wie namentlich im J. pr. Chem. LXI, 386 und Pharm. Centr. 1854, 221 erinnert wurde. Eine unter dem Namen Schratz (Compt rend. XXXVIII, 359) der Pariser Academie zugekommene, an Wöhler's Resultate erinnernde Reclamation gab Dumas Anlafs zu Bemerkungen (Compt. rend. XXXVIII, 359; vgl. J. pr. Chem. LXI, 387 ff.) und ist von Wöhler (Compt. rend. XXXVIII, 555; Instit. 1854, 105; Chem. Gaz. 1854, 185) für pseudonym erklärt worden. Wöhler erinnerte hier selbst an die Resultate seiner zweiten Untersuchung; Deville hat Bemerkungen dazu mitgetheilt (Compt. rend XXXVIII, 557; Instit. 1854, 105; J. pr. Chem. LXII, 83; Chem. Gaz. 1854, 186; vgl. Pharm. Centr. 1854, 316).

Aluminium. nicht oxydiren, auch in kochendem Wasser blank bleiben, durch verdünnte oder concentrirte Salpetersäure und durch verdünnte Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen, durch Salzsäure aber unter Wasserstoffentwicklung gelöst werden.

Deville's Mittheilung machte durch die darin geäufserte Hoffnung, das so verbreitete Aluminium werde wohl zu einem technisch anwendbaren Metall werden, da das Chloraluminium bei hoher Temperatur von gewöhnlichen Metallen sehr leicht zersetzt werde, grofses Aufsehen, und die Pariser Academie stellte ihm die für die Realisirung dieses Projects erforderlich scheinenden Mittel zur Disposition. Chapelle (1) gab sofort an, durch Erhitzen von Thon mit Kochsalz und Holzkohle bis kaum zum Weifsglühen Aluminium in silberweifsen dehnbaren Kügelchen erhalten zu haben. Chenot (2) theilte mit, das Aluminium schon früher in Legirungen in erheblicher Menge reducirt erhalten zn haben. Schubert (3) gab ein, der Pariser Academie leider unverständlich gebliebenes Verfahren an, das Aluminium im Grofsen zu reduciren. Nach Duvivier (4) wird aus einem Stückchen Disthen in dem zwischen Kohlenspitzen gebildeten electrischen Lichtbogen Aluminium in Kügelchen reducirt.

Bunsen (5) gab an, wie man nach der von ihm früher für die Reduction des Magnesiums beschriebenen Methode (6) auch das Aluminium in gröfseren regulinischen Massen gewinnen kann, wenn man sich zur Reduction eines der Doppelchlorüre des Aluminiums bedient, welche die zur

(1) Compt. rend. XXXVIII, 358; Instit. 1854, 84; vgl. auch Pharm. J. Trans. XIV, 17. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 415. 685. — (3) Compt. rend. XXXVIII, 512. — (4) Compt. rend. XXXVIII, 1066; J. pr. Chem. LXII, 376; Pharm. Centr. 1854, 576. — (5) Pogg. Ann. XCII, 648; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 253; J. pr. Chem. LXIII, 254; Pharm. Centr. 1854, 717; Instit. 1854, 347; J. pharm. [3] XXVI, 311. — (6) Jahresber. f. 1852, 362.

Electrolyse nöthige Schmelzbarkeit zeigen. Zur Darstellung des Chloraluminiums in gröfserer Menge bringt Bunsen das Gemenge von Thonerde und Kohle in einen mit einem dicken Beschlag von Lehm und Hammerschlag versehenen weiten Kolben in einen geräumigen Ofen, und steckt über den horizontal aus dem Ofen ragenden Hals des ersteren Kolbens einen zweiten ähnlichen als Vorlage, welcher in seiner Bodenwölbung durchbohrt ist, so dafs ein weites Glasrohr durch ihn hindurch bis in den ersten Kolben geführt werden kann; der erstere Kolben mit dem Gemenge wird im Ofen zur schwachen Rothgluth erhitzt, und dann ein Strom von reinem trockenem Chlorgas durch das Glasrohr eingeleitet, wo das Chloraluminium in den zweiten, aufserhalb des Ofens befindlichen Kolben sublimirt. Durch Erwärmen des Chloraluminiums mit geschmolzenem und gepulvertem Chlornatrium nach gleichen Atomen wird das unter 200° schmelzbare Chloraluminiumnatrium erhalten, aus welchem nach der für die Reduction des Magnesiums angegebenen Methode das Aluminium reducirt werden kann. Da sich das Metall bei niederer Temperatur pulverförmig ausscheidet, trägt man während der Electrolyse allmälig so viel geschmolzenes und gepulvertes Chlornatrium in die Mischung ein, dafs man die Temperatur endlich beinahe bis zum Schmelzpunkt des Silbers steigern kann. Nach beendigtem Versuch findet man in der erkalteten Chlorverbindung das Metall in grofsen regulinischen Kugeln, die man durch Eintragen in weifsglühend geschmolzenes Chlornatrium, in welchem sie untersinken, zu einem Regulus zusammenschmelzen kann, welcher sich leicht zu quadratzollgrofsen Blechen aushämmern läfst. Nur das compacte Aluminium besitzt nach Bunsen die von Deville angegebenen Eigenschaften, das pulverförmige dagegen zersetzt das Wasser ganz so, wie es von Wöhler an dem durch Kalium reducirten Product beobachtet worden war, und Bunsen hält es nicht für motivirt, das von Wöhler erhaltene Metall als unrein zu betrachten.

Aluminium.

Fast gleichzeitig beschrieb Deville (1) die von ihm zur Reduction des Aluminiums angewendeten Verfahrungsweisen. Von einer Ausscheidung dieses Metalls (in einigermafsen reinerem Zustand) aus dem Chloraluminium durch gewöhnliche Metalle und einer näher gerückten Möglichkeit, wie das Aluminium in einer technische Verwendbarkeit zulassenden Menge dargestellt werden könne, ist hier nicht mehr die Rede; die von ihm angewendeten Methoden sind wesentlich die von Wöhler (Reduction der Chlorverbindung eines Erdmetalls durch ein Alkalimetall) und die von Bunsen (Electrolyse einer geschmolzenen Verbindung des Erdmetalls) schon früher angegebenen (2); doch hat er die Darstellung in einem viel gröfseren Mafsstab, als früher je geschehen, ausgeführt (3). Deville hat es für nöthig gehalten (4), darzuthun, wie seine Mittheilung über die Reduction des Aluminiums durch Electrolyse unabhängig gewesen sei von Bunsen's (S. 328 unter (5) citirter) Mittheilung; das Princip dieser Art Reduction ist aber, wie auch Bunsen (5) erinnert, in des letzteren Untersuchung über die Reduction des Magnesiums klar dargelegt.

Die Resultate, zu welchen Deville bezüglich des Aluminiums gekommen ist, sind nach seinen vollständigeren Mittheilungen (6) Folgende.

Zur Darstellung von Chloraluminium mengt er geglühte Thonerde und Kohle mit Oel zu einem Taige, erhitzt diesen in einem Tiegel, bringt die zerkleinerte Masse in eine tubulirte Steingutretorte mit kurzem Hals

(1) Compt. rend. XXXIX, 321; Instit. 1854, 277; J. pharm. [3] XXVI, 285; J. pr. Chem. LXIII, 113. — (2) Wie namentlich im Pharm. Centr. 1854, 724 hervorgehoben wird. — (3) Vgl. Wöhler's Mittheilung in Ann. Ch. Pharm. XCIII, 365. — (4) Compt. rend. XXXIX, 535; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 33. — (5) Compt. rend. XXXIX, 771; Deville's Entgegnung Compt. rend. XXXIX, 901; J. pr. Chem. LXIV, 219. — (6) In der unter (1) angef. Abhandl.; ferner Compt. rend. XXXIX, 901; Instit. 1854, 386; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XLIII, 5; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 255.

an welchen eine glockenförmige Vorlage aufgesteckt wird, erhitzt die Retorte bis zum dunklen Rothglühen und leitet dann einen Strom von Chlorgas in die Retorte, wo das Chloraluminium bald übergeht (auch salzs. Gas giebt beim Ueberleiten über ein Gemenge von Thonerde oder Kieselerde mit Kohle Chloraluminium oder Chlorsilicium, doch erst bei stärkerem Erhitzen). Bei Versuchen, das Chloraluminium durch Erhitzen von entwässertem Alaun und Chlornatrium darzustellen, blieb nur Thonerde und schwefels. Kali im Rückstand, und ein Gas, wahrscheinlich Chlorschwefelsäure, entwich ($3\,SO_3 + Al_2Cl_3 = 3\,SO_2Cl + Al_2O_3$); dasselbe farblose Gas (bei raschem Erhitzen auch freies Chlor) entwickelt sich beim Erhitzen von geschmolzenem und gepulvertem zweifach-schwefels. Kali mit Chloraluminiumnatrium. — Zur Reducirung des Aluminiums mittelst Natrium (1) bringt man 200 bis 300 Grm. Chloraluminium in ein weites Glasrohr zwischen zwei Asbestpfropfen, läfst reines trocknes Wasserstoffgas durch das Rohr strömen, erhitzt alsdann (unter fortdauerndem Durchleiten von Wasserstoff) das Chloraluminium zum Austreiben von Chlorwasserstoff, Chlorschwefel und Chlorsilicium, welche stets darin enthalten sind, und bringt nachher in das Glasrohr Porcellanschiffchen, deren jedes einige Gramm zwischen Fliefspapier getrockneten Natriums enthält; man erhitzt in der Wasserstoffatmosphäre das Natrium bis zum Schmelzen und das Chloraluminium zum Verdampfen, wo das letztere in Berührung mit dem Natrium zersetzt wird. Ist alles Natrium verschwunden und hat das gebildete Chlornatrium Chloraluminium bis zur Sättigung aufgenom- Aluminium

(1) Für die Darstellung des Natriums empfiehlt Deville, sich genau an die von Maresca und Donny (in der im Jahresber. f. 1851, S. 330 erwähnten Abhandlung) gegebenen Vorschriften zu halten; ferner, dem Gemenge von kohlens. Natron und etwas überschüssiger Kohle noch eine Substanz zuzusetzen, welche es während des Erhitzens taigig erhalte. Ein Gemenge von 717 Th. entwässerten kohlens. Natron, 175 Kohle und 108 Kreide gab ihm die reichlichste Ausbeute an Natrium.

Aluminium. men, so zieht man die Porcellanschiffchen aus dem Glasrohr heraus und bringt sie in ein weites Porcellanrohr, in welchem man sie, unter Durchleiten von reinem Wasserstoffgas, bis zur Verflüchtigung des Chloraluminiumnatriums (welches man in einer Vorlage auffängt) erhitzt. Das in eine oder zwei Massen zusammengeschmolzene rückständige Aluminium wascht man mit etwas Wasser, welches etwas Salz und braunes Silicium (von der Einwirkung des Natriums und des Aluminiums auf das Porcellan herrührend) beseitigt; man schmilzt dann in einem Porcellantiegel Chloraluminiumnatrium und trägt, wenn alle Entwicklung von Salzsäure (auf anhängender Feuchtigkeit beruhend) aufgehört hat, das Aluminium ein, giebt stärkere Hitze bis zum Zusammenschmelzen des Aluminiums, giefst nach dem Erkalten bis zum Erstarren des Metalls den Ueberschufs von Chloraluminiumnatrium ab, und erhält das Aluminium in einem zugedeckten Porcellantiegel im Schmelzen, bis alles noch anhängende Doppelsalz vollständig verdampft ist. — Die Reduction des Chloraluminiums durch dampfförmig zugeleitetes Natrium ist nach Deville vortheilhaft, doch hat er seine Versuche, dieses Verfahren auszubilden, noch nicht abgeschlossen. — Die Reduction des Aluminiums aus einer wässerigen Lösung einer seiner Verbindungen durch den electrischen Strom gelang Deville in keiner Weise (1); er bedient sich, wie Bunsen, zur Electrolyse des gegen 185° schmelzenden Doppelsalzes von Chloraluminium und Chlornatrium, für welches er die Zusammensetzung Al_2Cl_3, NaCl fand. Nach dem von Bunsen

(1) G. Gore (Phil. Mag. [4] VII, 227; J. pr. Chem. LXI, 447) hat angegeben, aus salzs. Lösung von Thonerde, aus Lösung von essigs. Thonerde und langsamer aus gesättigter Lösung von Alaun durch den electrischen Strom das Aluminium auf Kupfer als einen bleifarbigen, nach dem Poliren durch Druck platinweifsen Ueberzug erhalten zu haben; einen weifsen Ueberzug von Silicium auf Kupfer habe er durch Electrolyse einer Lösung von kiesels. Kali erhalten. (Angaben über die Reduction von Silicium durch Electrolyse, von Junot, vgl. Jahresber. f. 1853, 335).

für die Reduction des Magnesiums angewendeten Verfahren erhielt er weniger genügende Resultate, wohl weil er die Temperatur nicht genügend steigerte (vgl. S. 329), bessere auf folgende Art. Er mengt in einer Porcellanschale bei etwa 200° 2 Th. Chloraluminium und 1 Th. trocknes gepulvertes Chlornatrium, wo die Verbindung bald unter Wärmeentwicklung und Schmelzen vor sich geht, füllt mit der Mischung einen heifs gehaltenen Porcellantiegel, durch dessen Deckel eine breite Platinplatte (am Rand des Tiegels) und eine poröse cylindrische Zelle (durch die Mitte des Deckels) gesteckt sind; letztere wird gleichfalls mit dem geschmolzenen Doppelsalz gefüllt und ein als positives Polende dienendes Stück dichter Kohle eingesenkt; bei dem Durchleiten des Stroms von wenigen galvanischen Elementen scheidet sich Aluminium zusammen mit Chlornatrium (in die poröse Zelle mufs man deshalb von Zeit zu Zeit trocknes Chlornatrium zugeben) an der Platinplatte aus, welche man zeitweise herausnimmt, nach dem Erkalten von dem gebildeten Ueberzug rasch befreit und wieder eintaucht. Bei dem Behandeln der so durch Sammeln der Ueberzüge erhaltenen und in einem Porcellantiegel geschmolzenen Masse mit Wasser wird viel Chlornatrium gelöst und ein graues Metallpulver bleibt zurück, welches durch wiederholte Schmelzungen mit Chloraluminiumnatrium zu vereinigten regulinischen Massen wird. Das zuerst sich abscheidende Metall ist fast stets brüchig, durch die Verunreinigungen des angewendeten Chloraluminiums (1). Bei Aluminium.

(1) Bei Behandlung dieses grauen brüchigen, sehr krystallinischen Aluminiums mit Salzsäure (zuletzt in der Hitze), entwickelt sich übelriechendes Wasserstoffgas und es bleibt Silicium zurück in Form glänzender Metallblätchen, welche ohne Veränderung in einem Sauerstoffstrom bis zum Weifsglühen erhitzt werden können, durch Flufssäure nicht angegriffen werden, unter den Säuren nur von einer Mischung aus Flufssäure und Salpetersäure gelöst und durch schmelzendes Kali selbst bei der Glühhitze nur langsam zu Kieselerde oxydirt werden. In einer solchen Masse fand Deville 10,3 pC. Silicium und 89,7 Aluminium mit

Aluminium. langsamem Ueberleiten von Chloraluminium über Eisen in starker Hitze entsteht fast reines Eisenchlorür und eine schmelzbare Legirung von Eisen und Aluminium, welche letzteres, wie es scheint, nur in beschränkter Menge enthält. Bei starkem Glühen des Zinks mit Chloraluminiumnatrium zeigt sich ein lebhaftes Abbrennen.

Das reine Aluminium ist weifs, mit einem schwach bläulichen Schimmer, frisch gegossen weich wie reines Silber und von 2,56 spec. Gew., nach dem Hämmern oder Walzen hart wie Eisen und von 2,67 spec. Gew.; es leitet die Electricität etwa 8 mal besser als das Eisen, ist schwach magnetisch; sein Schmelzpunkt liegt zwischen dem des Zinks und dem des Silbers; bei dem Erstarren zeigt es leicht krystallinische Formen, auch bei der Reduction auf electrolytischem Wege (anscheinend Regulär-Octaëder). Durch die Luft wird es selbst bei starkem Glühen nicht oxydirt, durch Wasser erst bei der stärksten Glühhitze und dann nur langsam; in verdünnter oder concentrirter Salpetersäure löst es sich in der Kälte nicht, in siedender Salpetersäure nur äufserst langsam; durch verdünnte Schwefelsäure wird es in der Kälte selbst nach langer Zeit kaum merklich angegriffen; durch Salzsäure von jeder Concentration wird es unter Wasserstoffentwicklung leicht gelöst, durch salzs. Gas schon bei niedrigen Temperaturen zu Chloraluminium; Schwefelwasserstoff wirkt nicht darauf ein; durch die geschmolzenen Hydrate der Alkalien wird es nicht angegriffen. Es verbindet sich nicht mit Quecksilber und nimmt bei dem Schmelzen mit Blei kaum Spuren von diesem auf; es bildet mit Kupfer nach verschiedenen Verhältnissen leichte, sehr harte und weifse Legirungen, und legirt sich auch mit Silber und mit Eisen. Deville sucht möglichst zu beweisen, sein Aluminium sei doch etwas an-

einer Spur Eisen. Dieses Silicium, welches Deville den bisher bekannten Modificationen dieses Körpers vergleicht wie den Graphit der Kohle, leitet die Electricität.

deres als das von Wöhler dargestellte Aluminium; letzteres scheine nicht ganz so schmelzbar gewesen zu sein, und ersteres zersetzt das Wasser selbst beim Kochen nicht. Doch fügt Deville hinzu, dafs, da beim Kochen alle Dampfblasen vom Aluminium ausgehen, es gerade so aussieht, wie wenn ein Gas sich entwickelte; er hat aber nachgewiesen, dafs Aluminium in kochendem Wasser sein Gewicht nicht ändert und das Wasser nicht trübe wird. Deville glaubt, dafs die Schwerschmelzbarkeit von Wöhler's Aluminium auf einem Platingehalt (aus der Platinröhre, in welcher Wöhler die Reduction bewirkte) und die wasserzersetzende Eigenschaft desselben entweder auf einem Gehalt von Kalium, oder auf einem Rückhalt an Chloraluminium beruhe, welches letztere bei Einwirkung von Wasser die Bildung eines basischen Salzes unter Wasserstoffentwicklung bedinge. In ähnlicher Weise erklärt er Bunsen's Beobachtungen (S. 329). Aluminium.

Nach Reinsch (1) wäre AlO die passendste Formel für die Thonerde. Thonerde.

Während aus Alaunlösung durch Zusatz von Ammoniak ein Niederschlag erhalten wird, welchem sich ein Gehalt an Schwefelsäure durch Auswaschen nicht vollständig entziehen läfst, entsteht nach H. Kraemer (2) bei Zusatz der Alaunlösung zu Ammoniakflüssigkeit, so dafs das Alkali stets im Ueberschusse bleibt, ein Niederschlag von Thonerde, welcher durch Waschen mit Wasser frei von Schwefelsäure erhalten werden kann; das so erhaltene, über Chlorcalcium bei 18° getrocknete Hydrat entsprach der Formel Al_2O_3, 3 HO; bei dem zur Entfernung der Schwefelsäure nöthigen langen Auswaschen wurde das Thonerdehydrat schwerer löslich in Säuren.

Nach C. v. Hauer (3) fällt Alkohol aus einer Lösung von Thonerdehydrat in verdünnter Schwefelsäure einen aus

(1) N. Jahrb. Pharm. II, 370. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXIX, 268. — (3) Wien. Acad. Ber. XIII, 449; J. pr. Chem. LXIII, 431.

zarten, perlglänzenden Blättchen bestehenden Niederschlag, bei 100° getrocknet Al_2O_3, 3 SO_3 + 10 HO. Das bei 100° getrocknete Salz wird an der Luft zu Al_2O_3, 3 SO_3 + 18 HO.

Beryllium. Das Beryllium, welches zuerst von Wöhler (1) durch Reduction des Chlorberylliums mittelst Kalium dargestellt worden war, ist von Debray (2) untersucht worden. Dieser giebt kurz an, das Beryllium nach den von Deville für die Reduction des Aluminiums in Anwendung gebrachten Verfahrungsweisen reducirt zu haben. Es ist ein dem Zink ähnlich sehendes, das Wasser auch beim Kochen nicht zersetzendes, in der stärksten Löthrohrhitze nur oberflächlich sich oxydirendes Metall, dessen Schmelzpunkt zwischen dem des Zinks und dem des Aluminiums liegt und dessen spec. Gewicht 2,1 ist; durch verdünnte Salpetersäure wird es gar nicht, durch concentrirte erst beim Erhitzen angegriffen; Salzsäure und Schwefelsäure lösen es selbst verdünnt unter Wasserstoffentwicklung; concentrirte Kalilauge löst es auch in der Kälte, Ammoniakflüssigkeit wirkt aber nicht darauf ein.

Beryllerde. Weeren (3) hat Untersuchungen über die Beryllerde ausgeführt. Er bereitete diese durch inniges Mengen fein gepulverten derben Berylls mit dem 3- bis 4fachen Gewicht kohlens. Kalis, zweistündiges Erhitzen des Gemenges in einem hessischen Tiegel zum stärksten Weifsglühen, Digeriren der geschmolzenen Masse mit verdünnter Salzsäure, bis sie auf weiteren Zusatz von Salzsäure nicht mehr brauste und stark sauer reagirte, Ausziehen der zur Trockne abgedampften, fein zerriebenen und mit etwas Salzsäure angefeuchteten Masse mit Wasser, Fällen der Beryllerde, der Thonerde und des Eisenoxyds aus dem Auszug mittelst

(1) Pogg. Ann. XIII, 577; Berzelius' Jahresber. IX, 96. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 784; Instit. 1854, 142; Arch. ph. nat. XXVI, 181; J. pr. Chem. LXII, 180; Ann. Ch. Pharm. XCII, 261; Pharm. Centr. 1854, 448. — (3) Pogg. Ann. XCII, 91; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 262; J. pr. Chem. LXII, 301; Pharm. Centr. 1854, 705.

Ammoniak, Kochen des Niederschlags nach Zusatz von viel Chlorammonium und unter öfterem Zusatz von Wasser, so lange Ammoniak entwich, Fällen der Beryllerde aus der vom Niederschlag getrennten und stark verdünnten Flüssigkeit mittelst Ammoniak, und sorgfältiges Auswaschen. Er fand diese Methode zur Reindarstellung der Beryllerde und zu ihrer Trennung von Thonerde am geeignetsten; hinsichtlich seiner Prüfung anderer zur Trennung der Thonerde und Beryllerde vorgeschlagenen Verfahrungsweisen vergl. den Bericht über analytische Chemie. Beryllerde.

Das *Beryllerdehydrat* — dargestellt durch Fällen einer salzs. Lösung mittelst Ammoniak und Auswaschen in der Kälte oder in der Hitze, oder durch Kochen einer verdünnten Lösung von Beryllerde in Kali und anhaltendes Auswaschen des entstehenden Niederschlags mit heifsem Wasser — ist eine voluminöse, dem Thonerdehydrat ähnliche Masse, welche bei dem Trocknen zusammenschrumpft und ein sehr hygroscopisches weifses Pulver giebt. Es löst sich etwas in Ammoniak, weniger nach Zusatz von etwas Chlorammonium (das indefs nicht im Ueberschufs zugesetzt werden darf, namentlich wenn nachher Erwärmung angewendet wird), gar nicht bei Zusatz von Schwefelammonium. Es ist, bei 100 bis 105° getrocknet, $BeO + HO$ oder $Be_2O_3 + 3\,HO$ (Schaffgotsch (1) hatte dafür $3\,BeO + 4\,HO$ angenommen); über 120° beginnt es, etwas Wasser zu verlieren. — Die *kohlens. Beryllerde* fand Weeren verschieden zusammengesetzt, je nachdem sie durch Kochen aus der Lösung in kohlens. Ammoniak ausgeschieden, oder durch kohlens. Ammoniak gefällt war. Die in letzterer Art erhaltene hält er für ein Gemenge der auf erstere Art sich bildenden mit Beryllerdehydrat. Aber auch die auf erstere Art dargestellte fand er von wechselnder Zusammensetzung; er ist der Ansicht, dafs sie durch siedendes Wasser, unter

(1) Pogg. Ann. L, 183.

Beryllerde. Austreten von Kohlensäure und Aufnahme von Wasser, zersetzt wird. Die kohlens. Beryllerde verliert in einem trocknen Luftstrom bei 100 bis 110° Nichts von ihrem Kohlensäuregehalt; sie ist in überschüssigem kohlens. Ammoniak löslich. — *Schwefels. Beryllerde* ist in Wasser leicht löslich, in wasserfreiem Weingeist unlöslich. Das krystallisirte Salz, als Be_2O_3, 3 SO_3 + 12 HO betrachtet, verliert bei 35° unter Zerfallen 4 At. Wasser; bei 100 bis 110° enthält sie noch 1 At. Wasser, welches Weeren als Constitutionswasser betrachtet; nach dem Verlust des Krystallwassers zerfällt sie zu einem grauen, noch in Wasser löslichen Krystallmehl; bei 150 bis 200° verliert sie Nichts von ihrem Schwefelsäuregehalt. Durch Bestimmung, wieviel Beryllerde und wieviel schwefels. Baryt aus schwefels. Beryllerde erhalten werden, gelangte Weeren in 4 Versuchen zu den Zahlen 12,56 bis 12,68, im Mittel 12,61 für das Atomgewicht der Beryllerde (wenn diese als BeO betrachtet wird), nahe übereinstimmend mit dem Resultat, welches Awdejew (1) aus seinen Analysen der schwefels. Beryllerde für das Atomgewicht dieser Erde abgeleitet hatte.

Silicium. Ueber Silicium vgl. S. 333.

Reinsch (2) hat sich dafür ausgesprochen, die Formel der Kieselerde SiO zu schreiben.

Niobium. A. Connell (3) hat die Ansicht vertheidigt, es sei das jetzt als Niobium bezeichnete Metall angemessener als Columbium zu benennen, welchen letzteren Namen Hatchett dem von ihm im amerikanischen Columbit entdeckten Metall beigelegt hatte.

Wolfram. Wolframs. Salze. W. Lotz (4) hat Untersuchungen über die wolframs. Salze ausgeführt. — Früher schienen durch die Analysen

(1) Pogg. Ann. LVI, 106. — (2) N. Jahrb. Pharm. II, 370. — (3) Phil. Mag. [4] VII, 461; Sill. Am. J. [2] XVIII, 392. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCI, 49; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 209; Pharm. Centr 1854, 785; Chem. Gaz. 1854, 444; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 246; Instit. 1854, 450.

von Berzelius (1) und von Anthon (2) zwei Reihen von wolframs. Salzen, einfach-saure und zweifach-saure, festgestellt zu sein. Margueritte (3) fügte durch seine Untersuchung der sauren wolframs. Alkalien noch dreifach-, vierfach-, fünffach- und sechsfach-saure Verbindungen hinzu. Laurent (4) endlich stellte die Ansicht auf, dafs es sechs, durch ihr Verhalten und ihre Sättigungscapacität verschiedene Arten Wolframsäure gebe. Neue, möglichst genaue Analysen einer gröfseren Zahl von wolframs. Salzen waren somit wünschenswerth. Wolframs. Salze.

Wolfram von Zinnwald wurde fein gepulvert mit concentrirter Salzsäure und etwas Salpetersäure in der Wärme digerirt, die erhaltene Wolframsäure mit salzsäurehaltigem Wasser durch Decantiren ausgewaschen und in mäfsig concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelöst. Aus der (durch Eisenoxyd gelb gefärbten) filtrirten Flüssigkeit krystallisirt beim Abdampfen in sehr gelinder Wärme wolframs. Ammoniak in schönen büschelförmig gruppirten Nadeln, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein und farblos erhalten werden. Aus der Mutterlauge schiefst nach neuem Abdampfen dasselbe Salz an; später aber, wenn die Flüssigkeit reicher an Eisenoxyd geworden ist, krystallisirt ein gelbes warzenförmiges Salz, welches ein Doppelsalz von Ammoniumoxyd und Eisenoxyd zu sein scheint. Wird der Rest der Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, so giebt der Rückstand mit Wasser angerührt eine braune Lösung, die weder durch Salzsäure, noch durch Aetzalkalien gefällt wird; erst nach anhaltendem Kochen mit Salzsäure entsteht ein weifser Niederschlag, wahrscheinlich eine neue Modification der Wolframsäure, welcher sich in Wasser leicht löst, aber beim Glühen gelb und unlöslich wird.

(1) Schweigger's Journal XVI, 476; Ann. ch. phys. [2] XVII, 13; Pogg. Ann. IV, 147; VIII, 267. — (2) J. pr. Chem. VIII, 399; IX, 6. 8. 337; Berzelius' Jahresber. XVIII, 151. — (3) J. pharm. [3] VII, 222; Ann. ch. phys. [3] XVII, 475; Berzelius' Jahresber. XXVII, 153. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 406; f. 1849, 271.

Wolframs. Salze.

Das in der angegebenen Weise dargestellte (bei der Darstellung und bei dem Umkrystallisiren war etwas freies Ammoniak zugesetzt worden) *wolframs. Ammoniumoxyd* ergab die Zusammensetzung 3 NH_4O, 7 WO_3 + 6 HO (die Wolframsäure wurde als Glührückstand, das Ammoniak durch Destilliren des Salzes mit Aetzkali und Ermittlung des in verdünnter Salzsäure aufgefangenen Ammoniaks, das Wasser aus dem Verlust bestimmt). Es verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, verliert bei 100° 4 Aeq. Wasser, löst sich in Wasser nur schwierig und langsam, bei 10°,7 in der 26,1fachen, beim Sieden (wo etwas Ammoniak entweicht) in der 5,8fachen Menge. Lotz erinnert daran, dafs auch ein von Kerndt (1) krystallographisch untersuchtes, gleichfalls in Nadeln krystallisirtes Ammoniaksalz (2) einen der obigen Formel entsprechenden Glühverlust ergeben hatte. Die gefundene etwas ungewöhnliche Zusammensetzung veranlafste ihn, die Verbindung als ein Doppelsalz 2 (NH_4O, 2 WO_3) + NH_4O, 3 WO_3 + 6 HO zu betrachten, welches er dem von Svanberg und Struve (3) untersuchten molybdäns. Ammoniumoxyd NH_4O, 2 MoO_3 + NH_4O, 3 MoO_3 + 3 HO vergleicht. — Wird die Auflösung des wolframs. Ammoniumoxyds bei etwas höherer Temperatur verdampft, so entstehen keine Nadeln, sondern es setzen sich kleine, anscheinend triklinometrische, durchsichtige, glasglänzende Krystalle ab, für deren Zusammensetzung Lotz den Ausdruck 2 (NH_4O, 2 WO_3) + NH_4O, 3 WO_3 + 3 HO fand (bei 100° entweichen 2 HO); aus der Auflösung dieser Krystalle in Wasser krystallisiren

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 408. — (2) Ein als *zweifach-wolframs. Ammoniak* NH_4O, 2 WO_3 + HO betrachtetes Salz krystallisirt nach Schabus (in der S. 16 angef. Schrift, 38) rhombisch, in feinen Nadeln mit den Flächen $P . \infty\bar{P}3 . \infty\bar{P}7 . \infty\bar{P}16 . \infty\bar{P}\infty . \infty\breve{P}\infty$; für P ist das Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 2,1825 : 1,7449; $\infty\bar{P}3 : \infty\bar{P}3$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 150° 10′. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 411.

Wolframs. Salze.

bei gewöhnlicher Temperatur wieder die Nadeln des Salzes mit 6 Aeq. Wasser. — Wöhler's und Anthon's Angabe, durch Mischung der heifsen Lösungen von einfach-wolframs. Alkali und Chlorammonium könne wolframs. Ammoniak dargestellt werden, war durch Laurent mit dem Bemerken bestritten worden, dafs auf diese Weise nur ein Doppelsalz erhalten werde. Lotz erhielt aus einer Mischung concentrirter warmer Lösungen von etwas mehr als 1 Aeq. Chlorammonium auf 1 Aeq. einfach-wolframs. Natron Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren weifse perlmutterglänzende Schuppen gaben, lufttrocken 2 (NH_4O, 2 WO_3) + NaO, 3 WO_3 + 3 HO; wonach er die Zersetzung des einfach-wolframs. Natrons und des Chlorammoniums durch die Gleichung 7 (NaO, WO_3) + 6 NH_4Cl = 2 NH_4O, NaO, 7 WO_3 + 6 NaCl + 4 NH_4O ausdrückt. Bei Zusatz einer Lösung von 1 Aeq. einfach-wolframs. Natron zu einer siedenden Lösung von 2 Aeq. Chlorammonium schieden sich unter heftiger Ammoniakentwicklung schuppige perlmutterglänzende Krystalle ab, nach dem Waschen mit kaltem Wasser, Auspressen und Umkrystallisiren 3 NaO, 7 WO_3 + 4 (3 NH_4O, 7 WO_3) + 14 HO. Lotz ist der Ansicht, dafs die Formel 3 NaO, 7 WO_3 = 2 (NaO, 2 WO_3) + NaO, 3 WO_3 dem Salz zukomme, welches Anthon als zweifach-wolframs. Natron betrachtete, und dafs auch das von letzterem Chemiker als zweifach-wolframs. Kali betrachtete Salz 3 KO, 7 WO_3 sei; er stützt sich darauf, dafs Anthon's Analysen den neuen Formeln besser entsprechen, und auf die analogen Formeln, welche Svanberg u. Struve (1) und Zenker (2) für die entsprechenden molybdäns. Salze erhielten.

Die folgenden Salze wurden dargestellt durch doppelte Zersetzung des in Nadeln krystallisirten wolframs. Ammoniumoxyds mit neutralen Metallsalzen. Sie wurden theils

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 409. — (2) Jahresber. f. 1853, 356.

Wolframs. Salze. krystallinisch, theils terpentinartig, theils als pulverförmige Niederschläge erhalten; die letzteren geben mit reinem Wasser eine milchähnliche Flüssigkeit, welche trübe durch das Filtrum geht und letzteres bald verstopft. Alle, mit Ausnahme des Bleioxyd-, Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalzes, lösen sich frisch gefällt auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure in sehr wenig Wasser zu einer Flüssigkeit, die gewöhnlich nach einiger Zeit zu einer Gallerte erstarrt; Salzsäure zeigt ein ähnliches Verhalten. Diese Salze enthalten sämmtlich Wasser; nach dem Glühen sind die meisten schwefelgelb und färben sich bei jedesmaligem Erhitzen dunkelgelb. — *Wolframs. Baryt* ist ein weifser pulverförmiger Niederschlag, über Schwefelsäure getrocknet 3 BaO, 7 WO_3 + 8 HO (4 HO entweichen bei 100°), welcher bei heftiger Glühhitze zu einer harten blasigen, in den Höhlungen mit kleinen glänzenden Krystallen ausgekleideten Masse schmilzt. — *Wolframs. Strontian* ist ein weifser pulveriger Niederschlag, der zu einer harten Masse zusammentrocknet und beim Erhitzen Feuererscheinung zeigt; er enthält neben 4,13 pC. Wasser und 0,66 Ammoniumoxyd Strontian und Wolframsäure im Verhältnifs 3 SrO auf 7 WO_3. — Eine Lösung von schwefels. Magnesia erzeugt in wolframs. Ammoniak keinen Niederschlag; in der Mischung der heifsen concentrirten Lösungen beider Salze bilden sich nach einiger Zeit kleine weifse perlmutterglänzende, in Wasser sehr schwer lösliche Krystalle von *wolframs. Magnesia-Ammoniumoxyd* 2 (MgO, 2 WO_3) + NH_4O, 3 WO_3 + 10 HO. — *Wolframs. Zinkoxyd-Ammoniumoxyd* wird durch doppelte Zersetzung in kleinen weifsen Nadeln erhalten, welche die Zusammensetzung 2 (ZnO, 2 WO_3) + NH_4O, 3 WO_3 + 13 HO ergaben (bei 100° entweichen 8 HO). — *Wolframs. Cadmiumoxyd-Ammoniumoxyd* ist ein voluminöser weifser Niederschlag, dessen Zusammensetzung Lotz durch die Formel 3 NH_4O, 7 WO_3 + 4 (3 CdO, 7 WO_3) + 35 HO ausdrückt. — *Wolframs. Manganoxydul* ist ein schleimiger weifser Niederschlag, über

Schwefelsäure getrocknet 3 MnO, 7 WO_3 + 11 HO. — Beim Zutröpfeln von wolframs. Ammoniak zu schwefels. Nickeloxydul entsteht ein, im Anfang sich wieder lösender, lichtgrüner Niederschlag, der sich zu hellgrünen terpentinähnlichen Klumpen vereinigt; nach Anthon's Analyse stellt Lotz für das *wolframs. Nickeloxydul* die Formel 3 NiO, 7 WO_3 + 14 HO auf. — *Wolframs. Bleioxyd* bildet einen weifsen flockigen, nachher pulverig werdenden Niederschlag, lufttrocken 3 PbO, 7 WO_3 + 10 HO (bei 100° entweichen 7 HO). — *Wolframs. Thonerde* ist ein weifser käsiger, sich zu harzähnlichen Klumpen vereinigender Niederschlag, nach dem Trocknen eine glasähnliche Masse; das bei 100° getrocknete Salz ergab die Zusammensetzung Al_2O_3, 7 WO_3 + 9 HO. Neutrale wolframs. Thonerde ist ein weifser flockiger Niederschlag. — *Wolframs. Chromoxyd* wurde durch doppelte Zersetzung des wolframs. Ammoniaks und einer Lösung von sublimirtem Chromchlorid als hellgraugrüner pulveriger Niederschlag erhalten, bei 100° getrocknet Cr_2O_3, 7 WO_3 + 9 HO. Neutrales wolframs. Chromoxyd bildet einen hellgrünen Niederschlag, über Chlorcalcium getrocknet Cr_2O_3, 3 WO_3 + 13 HO (bei 100° entweichen 6 HO). — *Wolframs. Eisenoxyd* ist ein isabellgelbes Pulver, nach dem Trocknen bei 100° eine harte gelbe Masse. — *Wolframs. Zinnoxyd* wird aus Ammoniumzinnchlorid durch wolframs. Ammoniak in weifsen Flocken, wahrscheinlich mit Zinnoxydhydrat gemengt, gefällt. Wolframs. Salze.

Lotz untersuchte auch noch das *octaëdrische wolframs. Ammoniumoxyd*, welches zuerst von Margueritte dargestellt und als NH_4O, 3 WO_3 + 5 HO betrachtet worden war, während es Laurent als ein metawolframs. Salz von der Zusammensetzung $(NH_4)_{\frac{3}{4}}H_{\frac{1}{4}}W_3O_{10}$ + 5 HO betrachtet hatte. Für die Darstellung dieser Verbindung hatte Laurent angegeben, entweder die Lösung des gewöhnlichen wolframs. Ammoniumoxyds mit Salpetersäure zu versetzen und nach dem Filtriren abzudampfen, oder sie für sich mehrere Stunden sieden zu lassen, nach dem Erkalten

Wolframs. Salze.

von den ausgeschiedenen Krystallen des gewöhnlichen Salzes abzugiefsen und zu Syrupconsistenz zu verdampfen. Lotz bemerkt, dafs das bei der ersten Darstellungsweise sich bildende salpeters. Ammoniak von dem wolframs. Salze, bei der etwa gleichen Löslichkeit beider, schwer vollständig zu trennen sei und statt Salpetersäure wohl besser Salzsäure angewendet werde. Bei der zweiten Darstellungsweise, welche Lotz befolgte, blieb selbst nach mehrtägigem Sieden ein Theil des gewöhnlichen wolframs. Ammoniumoxyds unverändert, liefs sich indessen, weil viel schwieriger löslich, leicht von der neu entstandenen Verbindung trennen. Letztere krystallisirt in wasserhellen spitzen Quadratoctaëdern, die von dem regulären nur wenig abweichen (aufser P wurden noch die Flächen 0 P und ∞ P ∞ beobachtet); an freier Luft verwittern die Krystalle rasch. Die Zusammensetzung entsprach der Formel 2 (NH_4O, 4 WO_3) + 15 HO (das Krystallwasser entweicht bei 100° fast vollständig). Das Salz löst sich leicht in Wasser (bei 1°,5 in der 0,84 fachen Menge, bei höherer Temperatur in noch weniger), wenig in Weingeist. Es giebt mit Salz- oder Salpetersäure weder in der Kälte noch beim Kochen eine Trübung, und erst nach anhaltendem Sieden scheidet sich gelbe pulverförmige Wolframsäure aus (das Salz 3 NH_4O, 7 WO_3 giebt mit überschüssiger Salz- oder Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur sogleich einen weifsen Niederschlag, der beim Kochen gelb wird und sich vor dem Kochen nur in einem sehr grofsen Säureüberschufs wieder löst); wird aber vor dem Zusatz von Säure ätzendes oder kohlens. Alkali der Lösung zugefügt, so entsteht durch Säuren sogleich ein weifser, beim Kochen sich gelb färbender Niederschlag. Lotz widerspricht Margueritte's Angabe, dafs ätzende und kohlens. Alkalien in der Auflösung des Salzes NH_4O, 4 WO_3 einen Niederschlag hervorbringen. Das Salz 3 NH_4O, 7 WO_3 giebt mit Ferrocyankalium und Salzsäure einen braunen, in säurefreiem Wasser löslichen, flockigen Niederschlag; das Salz NH_4O, 4 WO_3 giebt unter densel-

Wolframs. Salze.

ben Umständen keine Fällung, wohl aber, wenn die gemischte saure Flüssigkeit alkalisch und dann wieder sauer gemacht wird. Das Salz 3 NH_4O, 7 WO_3 giebt mit Silberlösung einen weifsen, in Wasser unlöslichen, flockigen Niederschlag; das Salz NH_4O, 4 WO_3 giebt damit (Laurent's Angabe entgegen) keine Fällung. Das Salz 3 NH_4O, 7 WO_3 giebt mit Ammoniak leicht eine klare Lösung, aus welcher sich bald ein krystallinischer, in heifsem Wasser leicht löslicher Niederschlag abscheidet; in der Lösung des Salzes NH_4O, 4 WO_3 entsteht auf Zusatz von Ammoniak eine starke weifse Fällung. Das Salz 3 NH_4O, 7 WO_3 giebt mit den Salzen der alkalischen Erden (mit Ausnahme der Magnesia), der Erden und der Metalloxyde Niederschläge, wie oben mehrere beschrieben wurden; das Salz NH_4O, 4 WO_3 giebt unter denselben Verhältnissen keine Fällung, ausgenommen mit den Bleioxyd- und den Quecksilberoxydulsalzen (auf Zusatz von Ammoniak entsteht aber mit allen diesen Salzen eine Fällung). Mit salpeters. Quecksilberoxydul entsteht sogleich ein weifser, etwas gelblicher Niederschlag, in Wasser unlöslich, in Salpetersäure leicht löslich; mit Bleilösung entsteht ein weifser Niederschlag, bei Anwendung concentrirter Lösungen ein Magma von Krystallen, die sich in vielem Wasser lösen und bei freiwilligem Verdunsten der Lösung in feinen seideglänzenden Nadeln, wahrscheinlich PbO, 4 WO_3 + 6 HO, anschiefsen. — Lotz erklärt das Verhalten des Salzes NH_4O, 4 WO_3 gegen Säuren und Salze beim Zusatz von Ammoniak durch die Annahme, dafs letzteres es in 3 NH_4O, 7 WO_3 verwandle, und findet diese Annahme dadurch bestätigt, dafs eine verdünnte Lösung des ersteren Salzes mit Ammoniak versetzt und bei gelinder Wärme verdunstet die Nadeln 3 NH_4O, 7 WO_3 + 6 HO giebt. Er fand Laurent's Angabe nicht bestätigt, dafs hier eine neue Art wolframs. Salzes, isowolframs. Ammoniak, entstehe, welches sich auch bei dem Lösen der beim Glühen des Salzes NH_4O, 4 WO_3 zurückbleibenden Säure in Am-

moniak bilden soll; Lotz erhielt auf letztere Weise ein mit der oben beschriebenen Verbindung 3 NH_4O, 7 WO_3 + 3 HO übereinstimmendes Salz.

Molybdänsaure Salze. H. Struve (1) hat mehrere Verbindungen der Molybdänsäure, namentlich Doppelsalze derselben, untersucht. Die Ausgangspunkte zur Darstellung der letzteren waren des dreifach-molybdäns. Kali KO, 3 MoO_3 + 3 HO (2), das dreifach-molybdäns. Natron NaO, 3 MoO_3 + 7 HO und das gewöhnlich-saure molybdäns. Ammoniak NH_4O, 3 MoO_3 + NH_4O, 2 MoO_3 + 3 HO (3). Bei langem Kochen (unter Ersetzung des verdampfenden Wassers) der Lösung eines dieser Salze mit den Hydraten von Thonerde, Chromoxyd, Eisenoxyd oder Manganoxyd lösen sich letztere, und durch Abdampfen und Krystallisiren erhält man die Doppelsalze. Die Doppelsalze, welche Thonerde, Chromoxyd oder Eisenoxyd und Kali oder Ammoniak enthalten, haben krystallisirt die gemeinsame Formel R_2O_3, 6 MoO_3 + 3 (RO, 2 MoO_3) + 20 HO, wo R_2O_3 eins der genannten Oxyde, RO Kali oder Ammoniumoxyd bedeutet. — Das Doppelsalz mit *Thonerde* und *Kali* kann auch so dargestellt werden, daſs man eine Alaunlösung durch ein einfach-molybdäns. Salz, z. B. einfach-molybdäns. Magnesia (4) fällt, und den aus Thonerdehydrat, schwefels. und molybdäns. Thonerde und wohl auch etwas Kali bestehenden Niederschlag nach dem

(1) Petersb. Acad. Bull. XII, 142; J. pr. Chem. LXI, 449; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 266; Pharm. Centr. 1854, 241; Instit. 1854, 327; Chem. Gaz. 1854, 221. — (2) Zur Darstellung der dreifach-molybdäns. Salze von Kali oder Natron setzt Struve zu einer heiſsen Lösung des Alkalis so lange Molybdänsäure, als beim Kochen noch etwas gelöst wird; aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Erkalten alsbald oder nach einiger Zeit dreifach-molybdäns. Salz ab. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u 1848, 411. — (4) *Einfach-molybdäns. Magnesia* stellte Struve dar durch Kochen von Molybdänsäure und Magnesia alba mit Wasser und Abdampfen des Filtrats. Das Salz wurde in deutlichen Krystallen erhalten; lufttrocken ist es MgO, MoO_3 + 5 HO (bei 100° verliert es 3 Aeq. Wasser).

Auswaschen mit einer Lösung von dreifach-molybdäns. Kali kocht, und das Filtrat zum Krystallisiren bringt; es bildet kleine weifse Krystalle, Anhäufungen quadratischer Tafeln; es löst sich bei 17° in dem 40,67 fachen Gewicht Wasser; es verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; bei 100° verliert es 6 Aeq. Wasser, stärker erhitzt schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen gelblichen Masse, die sich in Wasser und selbst in Säuren nur sehr schwer löst. — Das Doppelsalz mit *Thonerde* und *Ammoniak* bildet sich leichter; es krystallisirt gleichfalls in kleinen weifsen glänzenden quadratischen Tafeln, löst sich in Wasser etwas leichter als das vorhergehende Salz, verliert an der Luft leicht 6½ Aeq. Wasser, bei 100 bis 120° weitere 7½ Aeq. Wasser (ohne Verlust des Glanzes der Krystalle), die letzten 6 Aeq. Wasser erst bei höherer Temperatur; der bei stärkerem Erhitzen bleibende gelbliche Rückstand von Thonerde und Molybdänsäure zeigt noch die Formen der ursprünglichen Krystalle. — Das Doppelsalz mit *Chromoxyd* und *Kali* bildet rosenrothe Tafeln, löst sich bei 17° in der 38,51fachen Menge Wasser, verändert sich nicht an der Luft, verliert bei 100° 10 Aeq. Wasser, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt dann beim Abkühlen zu einer krystallinischen, röthlich-grünen, in Wasser und in Säuren sehr schwer löslichen Masse. — Das Doppelsalz mit *Chromoxyd* und *Ammoniak* krystallisirt auch in kleinen rosenrothen quadratischen Tafeln; es verliert bei 100° 10 Aeq., bei 120° weitere 2 Aeq. Wasser und hinterläfst bei dem Glühen ein Gemenge von Chromoxyd und Molybdänsäure. — Die Doppelsalze mit *Eisenoxyd* und *Kali* oder *Ammoniak* bilden gelblich-weifse Krystalle von derselben Form, wie die vorhergehenden Verbindungen; sie sind schwierig in einiger Menge rein zu erhalten.

Molybdäns. Salze.

Das Doppelsalz mit *Chromoxyd* und *Natron* krystallisirt in mikroscopischen lilafarbenen Prismen von der Zusammensetzung $Cr_2O_3, 6\,MoO_3 + 3\,(NaO, 2\,MoO_3) + 21\,HO$; es ist leicht-löslich in Wasser, verwittert leicht an der Luft,

Molybdäns. Salze. verliert bei 100° 12 Aeq. Wasser, schmilzt bei stärkerem Erhitzen und erstarrt bei dem Erkalten zu einer krystallinischen dunkellilafarbigen Masse.

Wird schwefels. Eisenoxydul zu einer Lösung von dreifach-molybdäns. Kali gesetzt, so tritt schnell Reduction der Molybdänsäure unter blauer, brauner und allmälig hellbrauner Färbung der Flüssigkeit ein (ohne Bildung eines Niederschlags). Wird aber nach Zusatz der Eisenoxydullösung sogleich Chlor eingeleitet, so bildet sich alsbald ein voluminöser, nicht krystallinischer, durch Chlor nicht weiter verändert werdender Niederschlag, während die Flüssigkeit sich grüngelb färbt. Der Niederschlag, *fünffach-molybdäns. Eisenoxyd*, ist lufttrocken ein leichtes gelbes Pulver von der Zusammensetzung Fe_2O_3, 5 MoO_3 + 16 HO; er verliert bei 100° 12 Aeq. Wasser, wird stärker erhitzt unter Abgabe des übrigen Wassergehaltes gelblich-grün, und schmilzt beim Glühen unter theilweiser Verflüchtigung der Molybdänsäure.

Bei dem Kochen einer Lösung von dreifach-molybdäns. Kali mit Manganoxydhydrat färbt sich die Flüssigkeit allmälig schön roth, und die siedendheiſs filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten glänzende rothe, durch Umkrystallisiren zu reinigende Krystalle von *molybdäns. Manganoxyd-Kali* ab. Dieselbe Verbindung läſst sich leichter so erhalten, daſs man Chlor durch eine heiſse Lösung von dreifach-molybdäns. Kali leitet (wodurch keine Veränderung in derselben hervorgebracht wird), und dann allmälig kleine Mengen einer Lösung von schwefels. Manganoxydul zusetzt (wo die Flüssigkeit sich röthet und nach einiger Zeit jene Verbindung abscheidet), bis die Farbe der Flüssigkeit dadurch nicht mehr dunkler wird. Die ausgeschiedene und aus der Flüssigkeit beim Erkalten und nach dem Concentriren in gröſseren Krystallen sich ausscheidende Verbindung bildet luftbeständige orangerothe glänzende Rhomboëder von 107°45′ Endkantenwinkel und der Zusammensetzung Mn_2O_3, 6 MoO_3 + 5 (KO, 2 MoO_3) + 12 HO; sie löst

sich bei 17° in dem 384,26fachen Gewicht Wasser, leichter in kochendem, durch welches sie jedoch theilweise zersetzt wird; bei 100° verliert sie 9, bei 160° weitere 2 Aeq. Wasser unter dunklerer Färbung; stärker erhitzt schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten krystallinisch mit braunröthlicher Farbe. Mit salpeters. Silberoxyd giebt sie einen Molybdänsäure, Manganoxyd und Silberoxyd enthaltenden, beim Auswaschen sich zersetzenden Niederschlag. — Das entsprechend zusammengesetzte *molybdäns. Manganoxyd-Ammoniak* bildet sich bei dem Kochen von saurem molybdäns. Ammoniak mit Manganoxydhydrat (1) rascher, als das vorhergehende Salz, mit welchem es isomorph ist; es löst sich bei 17° in der 101,72fachen Menge Wasser; es verändert sich nicht an der Luft; es verliert bei 100° 9 Aeq. Wasser. Molybdäns. Salze.

Bei der Behandlung von kohlens. Manganoxydul mit dreifach-molybdäns. Kali oder Natron bildet sich *molybdäns. Manganoxydul* MnO, MoO_3 + HO als ein schweres weifses, aus mikroscopischen prismatischen Tafeln (?) bestehendes Pulver; es verliert das Eine Aeq. Wasser erst über 100° unter hellbräunlicher Färbung; es löst sich nur schwierig in kochendem Wasser. Bei längerem Kochen dieses Salzes mit wässerigem dreifach-molybdäns. Kali oder Natron gehen krystallisirbare, nicht weiter untersuchte Doppelsalze in Lösung. — Bei Zusatz von salpeters. Quecksilberoxydul zu einer Lösung von dreifach-molybdäns. Kali entsteht, unter unvollständiger Fällung der Molybdänsäure, ein gelblich-

(1) Es bilden sich hierbei noch geringe Mengen anderer krystallisirbarer, nicht genauer untersuchter Salze. Das bei dem Kochen ungelöst Bleibende löst sich bei dem Auswaschen nach dem Entfernen der anderen Salze, und die tiefbraune Lösung hinterläfst bei dem Abdampfen eine dunkel-braunschwarze glänzende, nicht krystallinische Masse von *basisch-molybdäns. Manganoxyd* bei 100° getrocknet 2 Mn_2O_3, MoO_3 + 4 HO, welches sich in Wasser leicht löst und aus dieser Lösung durch Salze (z. B. Chlorammonium) gefällt wird.

Molybdäns. Salze.

weifser flockiger Niederschlag, welcher, alsbald auf einem Filter gesammelt und gewaschen bis das Waschwasser beim Verdampfen und Glühen eben keinen Rückstand mehr läfst, *zweifach-molybdäns. Quecksilberoxydul* ist. Dieses ist wasserfrei, Hg_2O, 2 MoO_3, gelblich-weifs, nicht krystallinisch; durch längeres Auswaschen (rascher bei Berührung oder namentlich beim Kochen mit der Flüssigkeit, in welcher es gefällt wurde) wird es zu goldgelben mikroscopischen Nadeln von einfach-molybdäns. Quecksilberoxydul.

Aus einer kochenden Lösung von schwefels. Kupferoxyd fällt eine concentrirte Lösung von saurem molybdäns. Ammoniak *basisch-molybdäns. Kupferoxyd,* 4 CuO, 3 MoO_3 + 5 HO (lufttrocken) als ein schweres grünes unkrystallinisches Pulver, das bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit durch andere basische Salze verunreinigt würde. Die Verbindung verliert bei 100° 3 Aeq. Wasser ohne Veränderung der Farbe, bei höherer Temperatur die 2 letzten Aeq. Wasser unter dunkel-braunrother Färbung, und das wasserfreie Salz nimmt in Berührung mit Wasser dieses allmälig wieder auf. — Beim Abdampfen der vom vorigen Salz getrennten Flüssigkeit scheidet sich, doch meistens durch ein saures molybdäns. Ammoniaksalz verunreinigt (von welchem es durch Lösen in siedendem Wasser getrennt werden kann), *molybdäns. Kupferoxyd-Ammoniak* aus, welche Verbindung leichter erhalten wird durch Zusatz von überschüssigem molybdäns. Ammoniak zu einer kalten Lösung von schwefels. Kupferoxyd, wo sie sich ziemlich bald als weifs-blaues, aus mikroscopischen Rhomben bestehendes Pulver abscheidet. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, ohne Zersetzung löslich in siedendem Wasser, hat lufttrocken die Zusammensetzung CuO, 2 MoO_3 + NH_4O, 3 MoO_3 + 9 HO, verliert bei 100° 4, bei 130° weitere 4 Aeq. Wasser.

Struve theilt noch mit, auch Doppelsalze der Wolframsäure untersucht zu haben, die indessen mit den entsprechenden molybdänsauren nicht isomorph seien.

Schabus (1) beobachtete an der von Pohl (2) als basisch-chroms. Ammoniak betrachteten Verbindung monoklinometrische Krystallform, die Combination $\infty P . \infty P \infty . 0 P . - P . + P + 2 P \infty . (P \infty)$; das Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale bestimmte er = 1 : 1,5049 : 2,0181 (die Neigung der beiden ersteren = 73°45'); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P$ = 108°48', $+ P : + P$ = 130°36', $- P : - P$ = 141°5'; $0 P : \infty P$ = 103°9'. Chrom. Chroms. Salze.

Nach E. Schweizer (3) bildet sich bei dem Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von einfach-chroms. Kali saures chroms. Kali und kohlens. Kali. — Nach S. W. Johnson (4) bilden sich aus einer mit concentrirtem Ammoniak gesättigten concentrirten Lösung von zweifach-chroms. Kali beim Abkühlen in einer Kältemischung oder beim Verdunsten über Aetzkalk gelbe, anscheinend mit dem schwefels. Kali isomorphe Krystalle eines Doppelsalzes $KO, CrO_3 + NH_4O, CrO_3$; an der Luft werden die Krystalle unter Ammoniakverlust rothgelb. Bei dem Verdunsten einer mit kohlens. Natron gesättigten Lösung von zweifach-chroms. Kali bei 0° bildeten sich Krystalle von chroms. Natron, $NaO, CrO_3 + 10 HO$.

Loewel (5) hat die Einwirkung des Zinks, des Eisens und des Zinns auf Chromoxydsalze untersucht. — Läfst man fein zertheiltes Zink auf eine concentrirte (durch Lösen von Chromalaun in dem 2- bis 4fachen Gewicht siedenden Wassers und Erkaltenlassen dargestellte) Lösung von Chromalaun in einem mit einer Gasleitungsröhre versehenen Kolben bei Abschlufs der Luft einwirken, so entwickelt sich in der ersten Zeit ziemlich rasch Wasserstoffgas und die Farbe der Flüssigkeit geht allmälig aus Grün in Blau über, unter

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 110. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 352. — (3) N. Repert. Pharm. III, 212; Pharm. Centr. 1854, 624. — (4) J. pr. Chem. LXII, 261. — (5) Ann. ch. phys. [3] XL, 42; J. pr Chem. LXII, 11; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 263.

Chroms. Salze. Abscheidung voluminöser grüner Flocken. Gleiches zeigt sich bei Einwirkung von Zink auf die Lösung von grünem krystallisirtem Chromchlorid ($Cr_2Cl_3 + 12\ HO$) in dem 3- bis 5fachen Gewicht Wasser. Die blaue Flüssigkeit enthält im ersteren Falle neben schwefels. Zinkoxyd und schwefels. Kali schwefels. Chromoxydul, im zweiten Fall neben Chlorzink Chromchlorür; in beiden Fällen wird die blaue Flüssigkeit beim Zutreten von Sauerstoff rasch wieder grün. Die blauen Flüssigkeiten geben bei Zusatz zu einer heifsen verdünnten Lösung von essigs. Natron eine trübe rothe Mischung, die, in verschlossenen Gefäfsen stehen gelassen, sich unter Abscheidung eines pulverigen Niederschlags und kleiner granatrother körniger Krystalle klärt, welche essigs. Chromoxydul sind. Läfst man das Zink bei Abschlufs der Luft viele Monate lang in Berührung mit den blauen Flüssigkeiten, so entfärben sich diese unter fortdauernder langsamer Entwicklung von Wasserstoffgas zuletzt vollständig, und alles Chrom scheidet sich im einen Fall als basisch-schwefels. Chromoxyd, in dem andern Falle als wasserhaltiges Chromoxychlorid ab. — Bei Einwirkung von metallischem Eisen auf Lösungen von Chromalaun oder grünem Chromchlorid bei abgehaltener Luft entwickelt sich langsam Wasserstoffgas, die Flüssigkeiten bleiben grün und gestehen nach Verlauf einiger Wochen zu einer grünen gallertartigen Masse von gewässertem basischem Salz; es findet hierbei einfach Oxydation des Eisens durch Zerlegung des Wassers und Entziehen von Säure aus dem Chromsalz statt, eine Reduction zu Chromoxydul oder Chromchlorür tritt nicht ein. — Wird Zinnfeile mit einer Lösung von krystallisirtem grünem Chromchlorid bei Abschlufs der Luft erhitzt, so löst sich etwas Zinn auf, welches sich aber beim Erkalten als metallisches Pulver wieder abscheidet; in der Hitze bilden sich Zinnchlorür und Chromchlorür, die bei dem Erkalten wieder Zinn und Chromchlorid geben.

Uran. Für die rhombischen Krystalle des *salpeters. Uranoxyds* $U_2O_3, NO_5 + 6\ HO$, welche $P\,.\,\dot{P}\infty\,.\,\infty\check{P}\infty\,.\,\infty\bar{P}\infty$ zeigen,

bestimmte Schabus (1), in naher Uebereinstimmung mit de la Provostaye (2), für P das Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 1,6452 : 1,4246, die Neigung der Flächen in den Endkanten = 127°6′ und 118°5′, in den Seitenkanten = 85°45′.

Die im Jahresber. f. 1853, S. 358 besprochenen Untersuchungen von Gorgeu über die Färbung der Manganoxydulsalze sind ausführlicher mitgetheilt worden (3). Schwerdtfeger (4) hat seine Erfahrungen über die Darstellung einiger Manganoxydulsalze und seine Ansichten über die Färbung derselben veröffentlicht. Mangan. Manganverbindungen.

Wasserhaltiges Manganchlorür krystallisirt nach Schabus (5) monoklinometrisch, mit den Flächen ∞P . (∞P∞) . (P∞) und dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,4923 : 1,2003 (Winkel der beiden ersteren = 54°50′); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist ∞P : ∞P = 142°56′, (P∞) : (P∞) = 111°28′.

Aus einer mit Chlorammonium versetzten Lösung von Chlormangan erhielt C. v. Hauer (6) kleine, schwach gelbliche oder rosenrothe Würfel von der Zusammensetzung $MnCl + NH_4Cl + 2 HO$ (bei 100° getrocknet, wo das Salz nicht verwittert). Beim Glühen dieses Doppelsalzes an der Luft hinterblieben Rinden aus mikroscopischen, denen des Hausmannits ähnlichen Pyramiden.

Zwenger (7) erhielt durch Glühen von 1 Th. Braunstein mit 3 Th. Salpeter, Auslaugen und Verdunsten der tiefgrün gefärbten Lösung im luftleeren Raum das mangans. Kali in Krystallen von der Zusammensetzung KO, MnO_3,

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 40. — (2) Ann. ch. phys. [3] V, 48. — (3) Ann. ch. phys. [3] XLII, 70. — (4) N. Jahrb. Pharm. II, 18. 80. — (5) In der S. 16 angef. Schrift, 108. — (6) Wien. Acad. Ber. XIII, 453; J. pr. Chem. LXIII, 436. Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 393. — (7) Ann. Ch. Pharm. XCI, 46; J. pr. Chem. LXIII, 251; Pharm. Centr. 1854, 784.

Manganverbindungen. aber die Farbe derselben war nicht grün, sondern zwischen tombakbraun und kupferroth, das Pulver derselben war blaugrün; die Krystalle wurden an der Luft matt und dunkelgrün. Mit grüner Farbe liefsen sich die Krystalle des mangans. Kalis auch nicht nach Mitscherlich's Verfahren erhalten.

H. Trommsdorff (1) suchte zu zeigen, dafs die bei dem Lösen der höheren Oxyde des Mangans in Schwefelsäure oder Phosphorsäure, bei dem Vermischen der braunen Lösung des Manganoxyds in Salzsäure mit einigen anderen Säuren, und bei dem Erhitzen concentrirter Phosphorsäure oder Arsensäure mit Manganoxyden unter Zusatz von Salpetersäure entstehenden rothen und violetten Verbindungen ihre Farbe einem Gehalt an Uebermangansäure verdanken, welche hier mit den andern Säuren chemisch verbunden sei.

Arsen. Emmet (2) hatte angegeben, dafs eine Lösung von arsenigs. Kali, mit so viel Essigsäure versetzt, dafs Curcumapapier nicht mehr geröthet wird, mit einer Lösung von Jodkalium einen pulverförmigen Niederschlag $KJ + 3 AsO_3$ gebe. Harms (3) fand, dafs diese Verbindung auch Wasser enthält, welches selbst bei 150° noch nicht entweicht; die Menge desselben wurde nicht bestimmt, der Kaliumgehalt der Verbindung = 8,21 pC. gefunden. Harms fand ferner, dafs auch ohne vorherige Neutralisation des arsenigs. Kalis durch Essigsäure dasselbe mit Jodkalium einen Niederschlag giebt; löst man diesen in wenig siedendem Wasser, setzt das 3- bis 4 fache Volum heifsen Weingeists hinzu und leitet Kohlensäure bis zur Ausscheidung einer Salzhaut hindurch, so sondert sich eine syrupartige, mit Säuren stark aufbrausende und auch Jod und arsenige

(1) Arch. Pharm. [2] LXXX, 262; N. Jahrb. Pharm. III, 219. — (2) Sill. Am. J. [1] XVIII, 588. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCI, 371; J. pr. Chem. LXIV, 59; Pharm. Centr. 1855, 10.

Säure enthaltende Flüssigkeit ab; durch Eindampfen der weingeistigen Lösung erhält man eine fein krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung KJ + 3 (KO, HO, AsO_3), welche in Wasser und in Weingeist ziemlich leicht löslich ist (die 3 Aeq. Wasser entweichen selbst bei 330° nicht). Durch Säuren wird diese Verbindung zersetzt. Kohlensäure scheidet aus der heifsen gesättigten Lösung derselben ein weifses pulverförmiges Salz von der Zusammensetzung KJ, KO, HO, 3 AsO_3 ab, welches in Wasser schwerlöslich ist und alkalisch reagirt. Arsen.

Nach Napoli (1) wird Arsenwasserstoff bei längerem Durchleiten durch Salzsäure unter Bildung von Chlorarsen zersetzt. Chlorarsen bilde sich auch bei längerem Kochen von oxydfreiem Arsen mit concentrirter Salzsäure. Er knüpft hieran Betrachtungen über die Zersetzung des Arsenwasserstoffs durch Goldchlorid u. a., und Vorschläge zur Erkennung des Arsenwasserstoffs.

R. Schneider (2) untersuchte das Verhalten des metallischen Wismuths gegen Kupferlösungen. Wismuth wird beim Kochen mit Lösung von Kupferchlorür, welche freie Salzsäure enthält, nicht angegriffen; durch eine kochende salzs. Lösung von Kupferchlorid oder einem Kupferoxydsalz wird es hingegen in bedeutender Menge und (bei Gegenwart von hinreichend viel Wismuth) unter fast vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit gelöst, und letztere enthält alsdann nach Schneider's Vermuthung eine Verbindung 3 Cu_2Cl, $BiCl_3$. Wismuth.

Man hatte bisher die Existenz eines Schwefelwismuths BiS_2 angenommen, auf den Grund hin, dafs Werther (3) durch Zusammenschmelzen von Wismuth mit überschüssigem Schwefel, Umschmelzen der erhaltenen Masse mit erneuer- Schwefelwismuth.

(1) Sill. Am. J. [2] XVIII, 190; Chem. Gaz. 1854, 484; J. pr. Chem. LXIV, 93; Pharm. Centr. 1854, 842. — (2) Pogg. Ann. XCIII, 305; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 826; Ann. Ch. Pharm. XCII, 274. — (3) J. pr. Chem. XXVII, 65.

Schwefelwismuth. tem Zusatz von Schwefel und rasches Erkalten der geschmolzenen Masse in den Drusenräumen ausgeschiedene Krystalle erhalten hatte, welche eine der Formel BiS_2 entsprechende Zusammensetzung, höheres spec. Gewicht als das Schwefelwismuth BiS_3 und anscheinend auch andere Krystallform (quadratische Prismen) zeigten. Heintz (1) erhielt gleichfalls beim Zusammenschmelzen von Schwefel und Wismuth ein der Formel BiS_2 entsprechend zusammengesetztes Product. Schon L. Gmelin (2) hatte indefs darauf aufmerksam gemacht, dafs die von Werther für BiS_2 beschriebene Krystallform der für BiS_3 (an künstlichen Krystallen und an Wismuthglanz) beobachteten den Winkeln nach sehr nahe kommt. G. Rose (3) hat jetzt gefunden, dafs die Form jener als BiS_2 beobachteten Krystalle wirklich rhombisch und die des Wismuthglanzes BiS_3 ist (für ∞ P fand er 90°40′), und R. Schneider (4), dafs das nach Werther's Verfahren dargestellte Präparat (dessen Analyse auch ihm mit der Formel BiS_2 übereinstimmende Resultate ergab) ein Gemenge von Schwefelwismuth BiS_3 mit metallischem Wismuth ist, welches letztere (20 pC. betragend) beim Behandeln mit Salzsäure als krystallinisches Metallpulver ungelöst bleibt, während die Lösung nur Wismuthchlorid enthält. Krystalle von derselben Form und mit einem kleineren Gehalt an beigemengtem Wismuth erhielt Schneider durch Umschmelzen des vorigen Präparats unter Zusatz von Schwefel bei möglichst niedriger Temperatur, und auch durch Zusammenschmelzen gleicher Theile BiS_3 und Wismuth. Diese Gemenge von Schwefelwismuth und Wismuth verloren bei mehrstündigem starkem Glühen in einem Strom von Kohlensäure fast ihren ganzen Schwefelgehalt. — Ob die

(1) Pogg. Ann. LXIII, 57. — (2) Handb. der Chemie, 4. Aufl., II, 852. — (3) Pogg. Ann. XCI, 401. — (4) Pogg. Ann. XCI, 404; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 87; Pharm. Centr. 1854, 449; Ann. Ch. Pharm. XCII, 278. Werther's Bestätigung J. pr. Chem. LXII, 89.

Verbindung BiS_2 auf nassem Wege hervorgebracht werden kann, hält Schneider, obgleich einige Versuche es ihm wahrscheinlich machen, noch nicht für festgestellt. Schwefelwismuth.

R. Schneider (1) hat ferner die dem basischen Chlorwismuth $BiCl_3$, 2 BiO_3 entsprechende Schwefelverbindung, *schwefelbasisches Chlorwismuth* $BiCl_3$, 2 BiS_3 untersucht. Man erhält dasselbe durch allmäliges Erhitzen einer Mischung von 8 bis 10 Theilen Ammoniumwismuthchlorid (2 NH_4Cl, $BiCl_3$) und 1 Th. Schwefel in einer Retorte bis zum schwachen Sieden und dann bei gleichbleibender Temperatur bis zu intensiv dunkeler Färbung; oder reichlicher durch Zuleiten von Schwefelwasserstoffgas zu auf 250 bis 300° (nicht bis zum Schmelzen) erhitztem Ammoniumwismuthchlorid unter häufiger Erneuerung der Oberfläche dieses Salzes, wo dasselbe sich roth, braun und dunkelschwarzbraun färbt, und die Masse dann im Schwefelwasserstoffstrom bis zum Schmelzen erhitzt wird (3 $BiCl_3$ + 6 HS = $BiCl_3$, 2 BiS_3 + 6 HCl); oder endlich am besten durch portionenweises Eintragen von gepulvertem Dreifach-Schwefelwismuth (2) in dünnflüssig geschmolzenes Ammoniumwismuthchlorid, bis die Masse intensiv dunkelbraun und (bei unveränderter Temperatur) dickflüssig geworden ist; die auf eine dieser Arten erhaltene Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, welchem so viel Salzsäure zugesetzt ist, dafs es mit Chlorwismuth keine milchige Trübung giebt; das schwefelbasische Wismuthchlorid bleibt ungelöst und wird mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser ausgewaschen. Es bildet kleine metallglänzende dunkelbleigraue Krystallnadeln, die ein rothes Pulver geben und in dünnen Schichten unter dem Mikroscop rubinroth durchscheinend sind. Es ist wasserfrei. Beim Erhitzen an

(1) Pogg. Ann. XCIII, 464; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 275; Pharm. Centr. 1855, 12. — (2) Oder Dreifach-Schwefelantimon, wo sich unter Verflüchtigung von Chlorantimon gleichfalls $BiCl_3$, 2 BiS_3 (nicht $BiCl_3$, 2 SbS_3) bildet.

Schwefelwismuth. der Luft entweicht Chlorwismuth, dann schweflige Säure, und ein gelblichweifses Gemenge von basischem Chlorwismuth und basisch-schwefels. Wismuthoxyd bleibt zurück; beim Erhitzen in Kohlensäure verflüchtigt sich alles Chlorwismuth und das Schwefelwismuth bleibt zurück; beim Erhitzen in Wasserstoff entweicht anfangs etwas Chlorwismuth, dann Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff, und es bleibt metallisches Wismuth mit kleinen Mengen Chlor und Schwefel zurück. Es wird durch Wasser auch in der Wärme, und durch verdünnte Säuren in der Kälte nicht angegriffen. Concentrirte Salzsäure verwandelt es unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwickelung in Wismuthchlorid; auch concentrirte Salpetersäure wirkt namentlich in der Wärme lebhaft darauf ein. Durch Kalilösung wird es, schneller in der Wärme, unter Chlorentziehung geschwärzt und zu einem Oxysulfuret; kohlens. Alkalien wirken ähnlich, doch langsamer.

Salpeters. Wismuthoxyd. C. E. Janssen (1) und H. Becker (2) haben, im Anschlufs an ihre früheren Untersuchungen (3), ihre Ansichten über die Zusammensetzung der basischen salpeters. Wismuthoxydsalze ausgetauscht. Ein kürzerer Auszug aus diesen Discussionen läfst sich nicht wohl geben. — Die triklinometrischen Krystalle des salpeters. Wismuthoxyds $BiO_3, 3\,NO_5 + 9\,HO$ wurden von Schabus (4) genauer untersucht; die Krystallbeschreibung läfst sich nicht in Kürze wiedergeben.

Zink. A. Braun (5) schlofs daraus, dafs das Vorkommen einer gelb blühenden Veilchenart (der *Viola calaminaria*) an Galmeigehalt des Bodens geknüpft ist, auf einen Zinkgehalt in dieser Pflanze, und Versuche, welche darauf hin unter Mon-

(1) Arch. Pharm. [2] LXXVII, 241; LXXVIII, 1; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 369. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXIX, 1. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 432; f. 1851, 354. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 188. — (5) Berl. Acad. Ber. 1854, 12; Pogg. Ann. XCII, 175; J. pr. Chem. LXII, 317; Pharm. Centr. 1854, 178; Instit. 1854, 281.

heim's Leitung von Bellingrodt angestellt wurden, haben den Zinkgehalt derselben in der That dargethan. Zink.

J. P. Cooke (1) beobachtete, dafs Zink (wie allerdings schon früher bekannt war) und namentlich Legirungen von Zink und Antimon siedendes Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzen. Die Legirung, welche etwa 57 pC. Antimon enthielt, entwickelte bei weitem mehr Wasserstoffgas, als Legirungen mit kleinerem oder mit gröfserem Antimongehalt, sowohl beim Erhitzen für sich mit reinem Wasser, als wenn die Wasserstoffentwicklung überhaupt durch Neiderschlagen von etwas Platin auf der Legirung (Uebergiefsen mit Platinchloridlösung und Abwaschen) gesteigert worden war. Bei Behandlung der über 50 pC. Antimon enthaltenden Legirungen mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure hört die Einwirkung der Säure bald auf, wenn die Legirung mit einer Schichte blofsgelegten Antimons überdeckt ist; wird alsdann die Säure und das gebildete Salz abgewaschen, so entwickelt die so vorgerichtete Legirung bei dem Kochen mit Wasser Wasserstoffgas in solcher Menge, dafs Cooke dieses Verfahren (bei Anwendung einer arsenfreien Legirung von Zink und Antimon) zur Darstellung von reinem Wasserstoffgas anempfiehlt. — Die das Wasser am kräftigsten zersetzende Legirung aus 57 Antimon auf 43 Zink hält Cooke für eine bestimmte chemische Verbindung $SbZn_3$ und bezeichnet sie als *Stibiotrizincyl;* durch Schmelzen, theilweises Erstarrenlassen und Abkühlen des noch Flüssigen erhält man sie in silberweifsen rhombischen, an den Kanten abgestumpften Prismen von 117° und 63° (spec. Gew. 6,48); dieselben Krystalle scheiden sich, doch weniger reichlich, auch ab bei theilweisem Erstarren einer an Zink reicheren, aber nicht bei dem Erstarren einer an Zink ärmeren Legirung. — Bei theilweisem Erstarren

(1) Sill. Am. J. [2] XVIII, 229; J. pr. Chem. LXIV, 90; Pharm. Centr. 1854, 838.

einer Legirung von etwa 33 pC. Zink und 67 pC. Antimon scheidet sich eine als *Stibiobizincyl* bezeichnete Legirung $SbZn_2$ in silberweifsen rhombischen Krystallen P . 0 P (P : P in den Endkanten 118°24′ und 95°24′, in den Seitenkanten 115°30′) ab.

Cadmium. Das krystallisirte wasserhaltige Chlorcadmium ist nach C. v. Hauer (1) CdCl + 2 HO. Aus einer mit Chlorammonium versetzten wässerigen Lösung dieses Salzes krystallisirten zuerst farblose feine Nadeln 2 CdCl + NH_4Cl + HO, die in Berührung mit der Mutterlauge unverändert blieben; beim freiwilligen Verdunsten der letzteren krystallisirten durchsichtige glänzende Rhomboëder von der Zusammensetzung CdCl + 2 NH_4Cl (beide Doppelsalze waren über Schwefelsäure getrocknet).

Zinn. Eine Verbindung 2 $SnCl_2$ + PO_2Cl_3 entsteht nach Casselmann (2) sofort als weifse Krystallmasse bei dem Zusammenbringen von Zinnchlorid und Phosphoroxychlorid in dem geeigneten Verhältnifs; bei Gegenwart eines Ueberschusses einer dieser Substanzen scheidet sich die Verbindung in einzelnen gröfseren Krystallen aus. Sie riecht eigenthümlich, schmilzt bei 55° zu einer klaren farblosen Flüssigkeit und bleibt, wenn sie weit über den Schmelzpunkt erhitzt wurde, bei gewöhnlicher Temperatur tagelang flüssig. Bei 180° siedet sie und destillirt sie bei Abschlufs feuchter Luft unverändert über. Sie raucht an der Luft, zieht Wasser an, und bildet zuerst Krystalle von wasserhaltigem Zinnchlorid, dann eine Lösung von Zinnchlorid, Salzsäure und Phosphorsäure; eine gröfsere Wassermenge bewirkt Ausscheidung von phosphors. Zinnoxyd. — Beim Zutreten von Phosphoroxychlorid zu der Verbindung $SnCl_2$ + 2 SCl_2 in verschlossenen Gefäfsen löst sich Alles zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher nach einiger Zeit die

(1) Wien. Acad. Ber. XIII, 449; J. pr. Chem. LXIII, 432. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCI, 241; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 316; Pharm. Centr. 1854, 881.

eben besprochene Verbindung auskrystallisirt; über den Krystallen bleibt eine gelbe Flüssigkeit, vermuthlich SCl_2. — Die Analogie der Formeln 2 $SnCl_2 + PO_2\,Cl_3$ und 2 $SnCl_2 + PCl_5$ (1) veranlafst Casselmann, PO_2Cl_3 als eine mit PCl_5 analoge Verbindung, und nicht als das Chlorid eines besonderen Radicals PO_2 (2) zu betrachten.

Blei. Verbindungen des Bleies.

R. Wagner (3) untersuchte, ob ein in ähnlichen Verhältnissen, wie das der Metalle in der Rose'schen Legirung, bereitetes Gemenge von Wismuthoxyd, Zinnoxyd und Bleioxyd sich auch durch Leichtflüssigkeit auszeichne, fand aber, dafs dieses nicht der Fall ist.

Nach den Versuchen von Erdmann (4) zeigt schwefels. Bleioxyd beim Glühen in gut verschlossenen Gefäfsen keine Veränderung, beim Glühen in offenen oder lose bedeckten aber durch das Zutreten brennbarer Dämpfe aus der Lampenflamme Färbung und Gewichtsverminderung.

Levol (5) beobachtete, dafs in gebrauchten Kapellen sich das Bleioxyd in Mennige verwandelt hatte. Weitere Versuche zeigten ihm, dafs unter dem Einflufs einer Base, von Feuchtigkeit und Licht das Bleioxyd allerdings den Sauerstoff der Luft absorbiren und zu Mennige werden kann.

S. Hausmann (6) hat die Versuche von Winkelblech (7) über die Darstellung eines Bleioxyds Pb_2O_3 wiederholt und bestätigt gefunden. Auf Zusatz einer Lösung von unterchlorigs. Natron zu einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge färbt sich die Flüssigkeit bald gelb und ein gelbrother Niederschlag scheidet sich dann aus. (Bei Anwendung eines Ueberschusses von unterchlorigs. Natron entsteht der Niederschlag sogleich, wird aber dann

(1) Vgl. über diese Verbindung Jahresber. f. 1852, 394. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 394. — (3) J. pr. Chem. LXI, 124. — (4) J. pr. Chem. LXII, 381. — (5) Ann. ch. phys. [3] XLII, 196; J. pharm. [3] XXVII, 43; J. pr. Chem. LXIV, 310. — (6) Ann. Ch. Pharm. XCI, 235; J. pr. Chem. LXIV, 58. — (7) Ann. Ch. Pharm. XXI, 29; Berzelius' Jahresber. XVII, 115.

Verbindungen des Bleies. bald durch höhere Oxydation braun.) Der Niederschlag wird selbst in einem trockenen Luftstrom bei 140 bis 150° nicht wasserfrei; seine Zusammensetzung ergab sich, abgesehen von 1,2 pC. Wasser, zu Pb_2O_3. An der Luft zieht diese Verbindung, ohne die Farbe zu ändern, Kohlensäure an; durch Salzsäure wird sie unter Entwicklung von Chlor zu Chlorblei, durch Schwefelsäure sogleich zu Oxyd und Hyperoxyd.

Zur Darstellung des Bleihyperoxyds empfiehlt Wöhler (1) folgendes Verfahren. Man fällt eine Lösung von 4 Th. krystallisirtem essigs. Bleioxyd mit einer Lösung von 3 Th. (oder besser etwas mehr) krystallisirtem kohlens. Natron, und leitet Chlorgas in die dünne breiförmige Masse, bis alles kohlens. Bleioxyd in dunkelbraunes Hyperoxyd ($2^1/_2$ Th. betragend) verwandelt ist, welches dann ausgewaschen wird. Es entsteht hierbei kein Chlorblei, sondern Chlornatrium, und Essigsäure und Kohlensäure werden frei.

Eisen. Verbindungen desselben. Für die monoklinometrischen Krystalle des Eisenvitriols $FeO, SO_3 + 7 HO$ ergaben neuere Messungen Rammelsberg's (2) das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1,1704 : 1 : 1,5312, den Winkel der beiden unter sich schief geneigten Axen = 76°33′, $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 82°36′, $\infty P : 0P$ = 98°50′, $0P : +P\infty$ = 118°40′; er beobachtete weiter die Flächen $-P$, $-\frac{1}{2}P$, $-(2P2)$, $-2P2$, $+(2P2)$, $(P\infty)$, $(\frac{1}{2}P\infty)$, $-P\infty$, $-\frac{3}{2}P\infty$, und beschrieb verschiedene Verzerrungen der Krystalle dieses Salzes.

Eisenoxydoxydul erhielt Hauer (3) in Octaëdern beim Glühen von Eisenchlorür-Chlorammonium an der Luft; Eisenoxyd in denen des Eisenglimmers ähnlichen Blättchen beim Erhitzen von überschüssigem fein gepulvertem Eisenoxyd mit

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 383; Pharm. Centr. 1854, 786. — (2) In der S. 12 angef. Abhandl. — (3) Wien. Acad. Ber. XIII, 456; J. pr. Chem. LXIII, 439.

bors. Natron und Behandeln der geschmolzenen Masse mit heifser verdünnter Salzsäure. Verbindungen des Eisens.

Eisenoxyd in einer zur feinen Politur von Glas u. a. sehr geeigneten Form (Polirroth) erhält man nach A. Vogel d. j. (1) durch Erhitzen von ausgewaschenem, noch feuchtem oxals. Eisenoxydul (durch Fällung einer Lösung von Eisenvitriol in siedendem Wasser mittelst concentrirter Oxalsäurelösung zu erhalten) an der Luft, wo schon bei 200° die Zersetzung beginnt und bei noch etwas gesteigerter Temperatur das rothe Eisenoxyd in möglichst feiner Zertheilung zurückbleibt. Für die Güte des Präparats haben sich bewährte Optiker ausgesprochen (2).

Leroy (3) fand die im Jahresber. für 1853, S. 370 besprochene Wahrnehmung, dafs das Eisenoxydhydrat durch Einwirkung von Kälte krystallinisch und in verdünnten schwächeren Säuren schwieriger löslich werde, bestätigt.

P. Hart (4) erhielt durch Eintragen von schwefels. Eisenoxydul in siedende concentrirte Schwefelsäure und Erkaltenlassen das wasserfreie Salz Fe_2O_3, 3 SO_3 in sich ausscheidenden sehr kleinen krystallinischen Schuppen, die nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen gelb aussahen.

Bastick (5) theilt mit, durch Zusatz von 1 Aeq. schwefels. Kupferoxyd zu einer Lösung von 1 Aeq. dreifach-schwefels. Eisenoxyd und überschüssiger Schwefelsäure, Abdampfen bis zur Bildung eines Krystallhäutchens und Stehenlassen ein bläulichgrünes Salz von der Zusammensetzung Fe_2O_3, 3 SO_3 + CuO, SO_3 + 24 HO in mikroscopischen warzigen Krystallisationen erhalten zu haben. In derselben Weise habe er ein in farblosen Prismen krystallisirendes Doppelsalz von schwefels. Eisenoxyd mit schwefels. Zink-

(1) Dingl. pol. J. CXXXII, 275; J. pr. Chem. LXIII, 187; J. pharm. [3] XXVI, 31. — (2) Vgl. Dingl. pol. J. CXXXIV, 270; N. Jahrb. Pharm. III, 75. — (3) J. pharm. [3] XXV, 359; Vierteljahresschr. pr. Pharm. IV, 74. — (4) Chem. Gaz. 1854, 350; J. pr. Chem. LXIV, 57. — (5) Pharm. J. Trans. XIII, 639.

oxyd, und ein in warzigen Massen krystallisirendes mit schwefels. Magnesia dargestellt.

Wöhler (1) hat hervorgehoben, dafs die spec. Gewichte der beiden Modificationen des Schwefeleisens FeS_2, des Schwefelkieses und des Speerkieses (5,0 und 4,74) sich unter einander verhalten, wie die des rhombischen und des monoklinometrischen Schwefels (2,066 und 1,962). Eine Umänderung einer der Modificationen von FeS_2 in die andere war durch vierstündiges Erhitzen auf fast 400° nicht zu erreichen; bei höherer Temperatur entwich Schwefel.

Ueber die Darstellung des Eisenchlorids als pharmaceutischen Präparats haben Burin du Buisson (2) und Gobley (3) Mittheilungen gemacht.

Kobalt. Von Rogojski (4) ist jetzt erst eine schon vor dem Bekanntwerden der Untersuchungen Fremy's (5) abgefafste Abhandlung über ammoniakalische Kobaltverbindungen publicirt worden; der wesentliche Inhalt wurde nach früher darüber gemachten Mittheilungen schon im Jahresber. f. 1852, S. 408 erwähnt.

Nickel. Nach R. Wagner (6) ist bei der Auslöschung der rosenrothen Färbung von Kobaltlösung durch Zusatz der grünen Lösung eines Nickeloxydulsalzes (7) die Herstellung einer farblosen Flüssigkeit dann am vollkommensten, wenn darin auf 1 Aeq. Kobalt 1 Aeq. Nickel kommt.

Kupfer. G. Osann (8) hat sein Verfahren, Abdrücke von Gegenständen mittelst fein zertheilten reducirten Kupfers zu nehmen und dieselben nachher durch Glühen fester zu machen, ausführlich beschrieben. Er bezeichnet ein solches Verfahren als *Koniplastik*.

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 256; Pharm. Centr. 1854, 752; Instit. 1854, 336. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 89. — (3) J. pharm. [3] XXV, 259; Pharm. J. Trans. XIV, 225. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLI, 445. — (5) Jahresber. f. 1852, 402. — (6) J. pr. Chem. LXI, 129; Pharm. Centr. 1854, 368. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1850, 156. — (8) J. pr. Chem. LXIII, 120; Dingl. pol. J. CXXXV, 40; Pharm. Centr. 1855, 177; Arch. ph. nat. XXVIII, 63.

Kupfer.

Wird eine kalt gesättigte wässerige Lösung von unterschwefligs. Natron mit einer concentrirten wässerigen Lösung von schwefels. Kupferoxyd versetzt, bis die Flüssigkeit intensiv gelb gefärbt ist (bei Zusatz von zuviel schwefels. Kupferoxyd tritt grüne Färbung ein), so scheidet sich nach C. v. Hauer (1) aus dieser Flüssigkeit beim Stehen allmälig, schneller beim Erwärmen (im Sonnenlicht oder über 50° bildet sich Schwefelkupfer) unterschwefligs. Kupferoxydul in mikroscopischen goldglänzenden Nadeln oder in Rinden ab; das Salz ist, mit wenig kaltem Wasser und dann mit Weingeist gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet Cu_2O, 3 S_2O_2 + 2 HO. Die Lösung dieses Salzes in warmer Chlorammoniumlösung setzt beim Erkalten spiefsige, farblose, beim Aufbewahren sich bald bläulich färbende Nadeln einer Verbindung Cu_2O, 3 S_2O_2 + CuCl, NH_3 + HO ab.

Die bereits im Jahresber. f. 1853, S. 372 besprochenen Untersuchungen von Péan de Saint-Gilles über schwefligs. Verbindungen des Kupferoxyduls sind jetzt ausführlicher veröffentlicht worden (2).

Quecksilber.

Das Jodquecksilber, welches sich in Alkohol in der gelben Modification löst, sofern es dann durch Wasser mit gelber Farbe gefällt wird, geht nach Reynoso (3) in der Lösung nach einiger Zeit in die rothe Modification über, und wird dann durch Wasser mit rother Farbe niedergeschlagen.

Wöhler (4) empfiehlt zur Darstellung von fein zertheiltem Calomel auf nassem Wege, Wasser von etwa 50° mit Quecksilberchlorid zu sättigen, in die noch heifse Lösung schwefligs. Gas (durch Erhitzen von Kohlen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt) bis zur Sättigung zu

(1) Wien. Acad. Ber. XIII, 443; J. pr. Chem. LXIII, 425. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLII, 23. — (3) Compt. rend. XXXIX, 696; J. pr. Chem. LXIII, 250. — (4) Ann. Ch. Pharm. XC, 124; Pharm. Centr. 1854, 576; Dingl. pol. J. CXXXII, 434; Chem. Gaz. 1854, 268.

Quecksilber. leiten, und den Niederschlag noch einige Zeit mit der Flüssigkeit zu digeriren. Nach dem Erkalten wird der Calomel abfiltrirt und ausgewaschen; unter dem Mikroscop zeigt er krystallinische Structur.

Ditten (1) fand die in Regnault's *Cours élémentaire de chimie*, II, 315 gemachte Angabe, dafs sich aus einer syrupdicken Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd, die etwas überschüssige Säure enthält, in einer Kältemischung Krystalle von neutralem Salz bilden, bestätigt. Er erhielt aus einer möglichst neutralen und concentrirten Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd bei — 15° grofse farblose Krystalle, rhombische Tafeln von etwa 67°, welche bei + 6°,6 schmolzen und die Zusammensetzung $HgO, NO_5 + 8 HO$ besafsen. Aus der durch Schmelzen dieses Salzes entstandenen klaren Flüssigkeit schieden sich bald kurze farblose Krystallnadeln von der Zusammensetzung $2 HgO, NO_5 + 3 HO$ ab, die an der Luft weifs und undurchsichtig und auf Zusatz von Wasser weifs gefärbt wurden.

Silber. Die triklinometrischen Krystalle des zweifach-chroms. Silberoxyds wurden von Schabus (2) genauer untersucht.

Gold. Nach J. Percy und R. Smith (3) findet sich Gold, doch in unwägbaren Spuren, in allen Sorten Blei und den daraus bereiteten Präparaten, auch löslichen, wie z. B. essigs. Bleioxyd. Sie cupellirten das reducirte Blei und behandelten das erhaltene Silber mit Salpetersäure, wo ein schwarzer Rückstand blieb, welcher unter dem Polirstahl, wie es scheint, Glanz annahm.

Platin u. a. g. Platinmetalle. Hinsichtlich der schon länger bekannten Löslichkeit des mit Silber legirten Platins in Salpetersäure theilte H. How (4) Folgendes mit. Bei der Lösung platinhaltigen

(1) Das chem. Labor. d. Univ. Christiania u. d. darin ausgef. Unters. (Christiania 1854), S. 80. — (2) In der S. 16 angef. Schrift, 185. — (3) Phil. Mag. [4] VII, 126; J. pr. Chem. LXI, 435. — (4) Chem. Soc. Qu. J. VII, 48; Chem. Gaz. 1854, 209; J. pr. Chem. LXIII, 125; Pharm. Centr. 1854, 592.

Silbers in Salpetersäure blieb ein schwärzlich-braunes, auch Silber enthaltendes Pulver zurück. Der durch Eindampfen des Filtrats erhaltene und mäfsig erhitzte Rückstand hinterliefs beim Lösen in wenig Wasser etwas gelblich-braunes Pulver; beim Verdünnen dieser Lösung mit mehr Wasser entstand eine weifse Fällung, und die davon abgegossene Flüssigkeit schied allmälig gelbe Flocken aus, die sich vollständig in Ammoniak, gröfstentheils in Essigsäure und in Salpetersäure lösten, und Silber und Platin enthielten. How vermuthet, die gelben Flocken möchten ein basisches salpeters. Doppelsalz von Silber und Platin sein.

Platin u. s. g. Platinmetalle.

Fremy (1) hat auszugsweise die Resultate von Versuchen mitgetheilt, welche er über die das Platin begleitenden Metalle angestellt hat. Die Rückstände von der Bearbeitung der Platinerze auf Platin theilt Fremy nach Form und Zusammensetzung in drei Klassen : *pulverförmiger Rückstand* sei ein Gemenge von Iridium und Rhodium, und enthalte nur wenig Osmium; *Rückstand in Blättchen* (das s. g. Osmium-Iridium) enthalte Iridium, Ruthenium, Osmium und nur wenig Rhodium; *körniger Rückstand* enthalte wesentlich Rhodium, Osmium und Iridium. Genauer bespricht er die Behandlung des Rückstands in Blättchen, aus welchen durch Rösten der gröfste Theil des Osmiums abgeschieden werden kann. Fremy erhält diesen Rückstand in einem aus Töpfermasse oder besser aus Platin bestehenden Rohr bei Rothglühhitze, während mittelst eines Aspirators Luft (die zur Beseitigung organischer Materien vorher über mit Schwefelsäure benetzten Bimsstein streicht) durch das Rohr geleitet wird; die aus dem Rohr austretenden Dämpfe von Osmiumsäure reifsen etwas Rutheniumoxyd mit sich, welches sich in dem kühleren Theil des

(1) Compt. rend. XXXVIII, 1008; Instit. 1854, 201; J. pharm. [3] XXVI, 99; J. pr. Chem. LXII, 340; Pharm. Centr. 1854, 520; Dingl. pol. J. CXXXIII, 270; Chem. Gaz. 1854, 241.

Platin u. s. g. Platinmetalle. Rohrs an einigen hineingelegten Porcellanstücken krystallinisch abscheidet, und verdichten sich in einigen vorgelegten Gefäfsen oder schliefslich in einer Kalilösung (das hier gebildete osmiums. Kali wird durch Zusatz von etwas Weingeist zu krystallisirtem osmigs. Kali, welches in weingeisthaltigem Wasser unlöslich ist). Fremy vergleicht das Osmium in den Platinerzen dem Arsen in den es enthaltenden Erzen; er glaubt, dafs ein Osmiumwasserstoff existire, und kündigt an, dafs er eine sauerstoffreichere Verbindung des Osmiums, als die Osmiumsäure, durch Einwirkung von Sauerstoff oder oxydirender Agentien auf osmiums. Salze erhalten habe; dieselbe sei wahrscheinlich OsO_5, für sich wenig beständig, und bilde mit Kali und mit Natron dunkelbraun gefärbte Salze, welche aus alkalischen Lösungen krystallisiren können. — Als Rückstand bleibt bei der eben besprochenen Röstung Iridium und Rhodium, oft noch mit etwas Rutheniumoxyd, welches beim Erhitzen mit geschmolzenem Kali aufgelöst wird. Die auf diese Art rein erhaltene Legirung von Iridium und Rhodium zerlegt Fremy in der Weise, dafs er sie mit dem 4 fachen Gewicht Salpeter erhitzt, die Masse mit siedendem Wasser auszieht (aus der Lösung scheidet sich oft beim Erkalten osmigs. Kali in octaëdrischen Krystallen aus), den Rückstand mit Königswasser behandelt (wo das Iridium zu Chloriridium wird, welches sich mit dem Chlorkalium zu einem beim Erkalten der Lösung auskrystallisirenden Doppelsalz vereinigt) und das ungelöst Bleibende mit Chlornatrium gemischt in einem Strom von trockenem Chlorgas zur Rothgluth erhitzt, wo das in Wasser lösliche und in violetten octaëdrischen Krystallen auskrystallisirende Doppelsalz von Chlorrhodium und Chlornatrium sich bildet.

Hinsichtlich der platinhaltigen Basen hatte sich die Ansicht ziemlich allgemeinen Anklang erworben, sie leiten sich ab von Ammoniak durch Substitution von Platin an die Stelle von Wasserstoff (1); und nach dieser Ansicht

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 335 ff.

hatte man auch die später dargestellten Basen, welche Iridium (1) und Palladium (2) enthalten, betrachtet. — Claus (3) bestreitet diese Ansicht, als auf unbewiesenen und unwahrscheinlichen Voraussetzungen beruhend. Er hält die Anschauungsweise für richtiger, dafs das Ammoniak in mehreren Verbindungen eine in Beziehung auf seine Basicität passive Rolle übernehmen könne, und betrachtet die Platin und ähnliche Metalle enthaltenden Basen als Verbindungen von passivem Ammoniak mit Metalloxyden, in welchen die Sättigungscapacität von dem Metalloxyde abhängig sei. Die von ihm für die wahrscheinlichsten gehaltenen Formeln sind die, welche L. Gmelin in der 4. Auflage seines Handbuchs der Chemie für diese Verbindungen angenommen hat. Einen directen Beweis für die Richtigkeit seiner Ansicht findet Claus in den Basen, welche sich von Metalloxyden R_2O_3 ableiten und mit 3 Aeq. Säure verbinden. Solche Basen hat er mit Rhodium und mit Iridium dargestellt, theilt indefs vorläufig nur die Zusammensetzung der Basen und einiger ihrer Salze mit. Diese Verbindungen sind :

Platin u. s. g. Platinmetalle.

	Rhodiumverbb.	Iridiumverbb.
Base	Rh_2O_3, 5 NH_3	Ir_2O_3, 5 NH_3
Chlorverbindung	Rh_2Cl_3, 5 NH_3	Ir_2Cl_3, 5 NH_3
Kohlens. Salz	Rh_2O_3, 5 NH_3 + 3 CO_2	Ir_2O_3, 5 NH_3 + 3 CO_2
Schwefels. Salz	Rh_2O_3, 5 NH_3 + 3 SO_3	Ir_2O_3, 5 NH_3 + 3 SO_3
Salpeters. Salz	Rh_2O_3, 5 NH_3 + 3 NO_5	Ir_2O_3, 5 NH_3 + 3 NO_5.

(1) Jahresber. f. 1852, 428. — (2) Jahresber. f. 1853, 382. — (3) Petersb. Acad. Bull. XIII, 97; J. pr. Chem. LXIII, 99; Pharm. Centr. 1854, 789; Chem. Gaz. 1854, 441.

Organische Chemie.

Allgemeines. Constitution der organischen Verbindungen.

Hinsichtlich der von Gerhardt und von Williamson über die Constitution der Alkohole, der Aetherarten und der (einbasischen) Säuren vertheidigten Ansichten, dafs alle diese Körper auf den Typus Wasser $\frac{H}{H}O_2$ bezogen werden können, indem man darin den Wasserstoff durch sauerstofffreie und durch sauerstoffhaltige Radicale vertreten sein läfst, — hat Kolbe (1) kritische Bemerkungen veröffentlicht, die namentlich darauf sich zu stützen suchen, dafs für den Aether die Formel C_4H_5O eben so gut die Bildung desselben erklären lasse, als die Formel $\frac{C_4H_5}{C_4H_5}O_2$; dafs die Existenz der s. g. gemischten Aetherarten, des s. g. Aethyloxyd-Methyloxyds $C_4H_5O + C_2H_3O$ oder $\frac{C_4H_5}{C_2H_3}O_2$ z. B., der Annahme der ersteren Formel nicht widerspreche; und dafs endlich für die organischen Säuren Kolbe's eigene Anschauungsweise (2) namentlich bezüglich der Erklärung der Erscheinungen bei der Electrolyse befriedigender sei, als die von Williamson und Gerhardt vertheidigte. Gegen Laurent's (3) und Gerhardt's Betrachtungsweise der Constitution der Salze, wonach einem und dem-

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 46; Chem. Soc Qu. J. VII, 111; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 289. — (2) Jahresber. f. 1850, 348. — (3) Jahresber f. 1849, 219; f. 1850, 250.

Constitution der organischen Verbindungen.

selben Metall, je nachdem es als Oxydul oder als Oxyd in ein Salz eingeht, ein verschiedenes Aequivalentgewicht beizulegen ist, hat sich Kolbe namentlich noch ausgesprochen, als ob dadurch die Anerkennung der Wahrheiten, welche gewöhnlich in der Form des s. g. Gesetzes der multiplen Proportionen ausgesprochen werden, gefährdet sei. — Gerhardt (1) hat seinen Antheil an der Aufstellung der oben angeführten Ansichten über die Constitution des Aethers und der Säuren reclamirt. Ausführlicher hat Williamson (2) auf Kolbe's Einwürfe geantwortet, das Consequentere der von ihm vertretenen Ansicht über die Constitution und die Bildungsweise des Aethers besprochen, und gegen Kolbe's Ansicht über die rationelle Constitution der organischen Säuren eingeworfen, dafs sie nur den Fällen angepafst sei, wo die Säuren aufhören zu existiren, und dafs Kolbe's Formeln zahlreichere Abstufungen und Unterabtheilungen in der Gruppirung der zu einer Verbindung vereinigten Atome andeuten, als sich beweisen lasse. Hinsichtlich der Einwürfe von Kolbe gegen die Betrachtungsweise, demselben Metall, wenn es verschiedene salzbildungsfähige Oxyde bildet, in diesen ungleiche Aequivalentgewichte beizulegen, erinnert Williamson, wie es als Thatsache doch feststehe, dafs in einem Oxydsalz eine andere Menge des Metalls sich mit einer bestimmten Menge Wasserstoff in der freien Säure äquivalent zeigt, als in einem Oxydulsalz.

In einer Abhandlung zur Theorie der Constitution organischer Verbindungen hebt Will (3) hauptsächlich die Regelmäfsigkeiten in den räumlichen Verhältnissen hervor, welche die organischen Verbindungen im gas- oder dampfförmigen Zustand zeigen. Er erläutert, wie aus der gleichen Raumerfüllung äquivalenter Gewichtsmengen verschiedener

(1) Ann. Ch. Pharm. XCI, 198; J. pr. Chem. LXII, 254. — (2) Chem. Soc. Qu. J. VII, 122; Ann. Ch. Pharm. XCI, 201; J. pr. Chem. LXIII, 366. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCI, 257; Chem. Gaz. 1855, 101. 121.

Constitution der organischen Verbindungen.

Substanzen, deren eine man durch Eintreten eines zusammengesetzten Radicals an die Stelle von 1 Atom eines Elements in der anderen gebildet ansehen kann, darauf zu schliefsen ist, dafs 1 Atom jenes Radicals und 1 Atom dieses Elements in der gasförmigen Verbindung selbst gleich grofsen Raum erfüllen. Unter Hinweisung darauf, dafs keine unter den genau untersuchten organischen Verbindungen eine ungerade Anzahl Atome Kohlenstoff enthält, hebt er weiter hervor, dafs die Mengen Kohlensäure und Wasser, welche bei chemischen Veränderungen organischer Verbindungen austreten oder überhaupt ins Spiel kommen, immer durch C_2O_4 und H_2O_2 — Gewichtsmengen, welche 4 Volumen Gas oder Dampf entsprechen — oder Multipla hiervon ausgedrückt sind. Entsprechend sei anzunehmen, dafs bei der hauptsächlichsten unter den letzten Quellen der Bildung organischer Verbindungen, in der Pflanze, Gewichte Kohlensäure, Wasser und Ammoniak zur Einwirkung kommen, welche durch C_2O_4, H_2O_2 und NH_3 ausgedrückt sind, stets 4 Volumen im gasförmigen Zustand entsprechend. Er erläutert für die wichtigsten organischen Verbindungen, wie man sich den Antheil ihrer näheren Bestandtheile an der Raumerfüllung des Aequivalents der ganzen Verbindung im gasförmigen Zustand vorstellen könne, und wie bei der Ableitung der Verbindungen von einander durch Vertretung Eines elementaren Bestandtheils, z. B. durch eine zusammengesetzte Atomgruppe, unter Beibehaltung der Raumerfüllung im gasförmigen Zustand, die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen und namentlich der Siedepunkt sich ändern; wie z. B. durch Substitution eines Alkoholradicals an die Stelle von Wasserstoff in einer Verbindung eine ganz verschiedene Aenderung des Siedepunkts hervorgebracht wird, je nachdem Wasserstoff innnerhalb eines in der Verbindung bereits enthaltenen Radicals oder s. g. basischer Wasserstoff ersetzt wird. Wir müssen bezüglich der Durchführung dieser Betrachtungsweise an zahlreichen einzelnen Beispielen auf die Abhandlung selbst verweisen, und heben hier

nur noch hervor, dafs Will aus ihr Gründe dafür ableitet, dafs den wasserfreien einbasischen Säuren die von Gerhardt ihnen beigelegten Formeln und nicht die nur die halbe Anzahl elementarer Atome ausdrückenden (der wasserfreien Essigsäure z. B. die Formel $C_8H_6O_6$ und nicht $C_4H_3O_3$) beizulegen seien, und dafs namentlich die Vergleichung der Siedepunkte der Alkoholarten und der Aetherarten mit denen der Säurehydrate und der Aetherarten dafür sprechende Resultate ergiebt, dafs den Aetherarten die s. g. verdoppelten Formeln (dem gewöhnlichen Aether die Formel $C_8H_{10}O_2$ und nicht C_4H_5O) beizulegen sind. Er bespricht weiter, wie die electrolytische Zersetzung der organischen Säuren keineswegs den von Gerhardt hinsichtlich der Constitution der letzteren vertheidigten Ansichten widerspricht; und schliefslich, dafs die Annahme verschiedener Aequivalentgewichte für dasselbe Metall, welches ein Oxyd und ein Oxydul bilden kann, nur ein Ausdruck der directen Beobachtung ist, sofern wirklich die Menge Eisen im Eisenoxyd, welche einer bestimmten Menge Kalium im Kali gleichwerthig ist, eine andere ist, als die mit dieser Menge Kalium gleichwerthige Menge Eisen im Eisenoxydul.

Constitution der organischen Verbindungen.

Auch Rochleder (1) hat seine Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen mitgetheilt. Er bespricht zunächst, dafs innerhalb eines Radicals Vertretung von Wasserstoff durch einen einfachen Körper oder ein Radical möglich sei, und dafs auch in diesen substituirenden Radicalen weitere Substitution in derselben Weise erfolgen könne, u. s. f. Er bespricht weiter die relative Stabilität einzelner Verbindungen im Vergleich zu der Veränderlichkeit anderer, und kommt zu dem Schlufs, letztere, welche er lückenhafte Verbindungen nennt, leiten sich von Verbindungen der ersteren Art ab durch Austreten einzelner

(1) Wien. Acad. Ber. XI, 852.

Constitution der organischen Verbindungen.

Atome aus der ganzen Atomgruppe, ohne dafs das Heraustretende ersetzt wird, und diese Lückenhaftigkeit betrachtet er als die Ursache der leichten Veränderlichkeit. Bezüglich der specielleren Ausführung dieser Ansichten, welche Rochleder an einer grofsen Anzahl von Substanz versucht, müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen. — In einer zweiten Abhandlung (1) kommt Rochleder zu den Resultaten, die Eigenschaften der Säuren und der Basen werden wesentlich durch die Natur der in ihnen enthaltenen Radicale bedingt; wieviel Atome Basis 1 Atom einer Säure, und wieviel Atome Säure 1 Atom einer Basis sättige, hänge ab von der Anzahl Atome Sauerstoff, die in der Säure oder in der Basis aufserhalb des Radicals stehen; bei steigendem Gehalt an Wasserstoff sei ein Radical electropositiver, bei steigendem Gehalt an Sauerstoff electronegativer.

Von Beketoff (2) ist eine Abhandlung über die Erscheinungen der Paarung und die Formeln, durch welche dieselben ausgedrückt werden, erschienen, deren Inhalt sich nicht gut auszugsweise wiedergeben läfst.

Fäulnifs und Gährung.

Schröder und Dusch (3) haben Untersuchungen über die Filtration der Luft in Beziehung auf Fäulnifs und Gährung angestellt. Sie fanden, dafs bei Berührung mit fortwährend erneuerter, aber durch eine lange mit Baumwolle gefüllte Röhre geleiteter Luft mit Wasser frisch abgekochtes Fleisch im Verlauf von Wochen nicht faulte, Fleischbrühe mehrere Wochen lang unverändert blieb, süfse Malzwürze wochenlang unverändert blieb und nicht in Gährung überging. In freier Berührung mit (nicht filtrirter) Luft zeigten alle diese Substanzen in derselben Zeit die gewöhnlichen Veränderungen. Milch gerann in Berüh-

(1) Wien. Acad. Ber. XII, 727. — (2) Petersb. Acad. Bull. XII, 369; J. pr. Chem. LXII, 422. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 232; Dingl. pol. J. CXXXII, 295; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 485; Pharm. Centr. 1854, 808; Ann. ch. phys. [3] XLI, 189; J. pharm. [3] XXV, 314.

rung mit filtrirter Luft eben so schnell, wie beim Stehen an freier Luft. Fleisch, welches ohne Zusatz von Wasser in einem Dampfbad erhitzt worden war, faulte auch in filtrirter Luft, vielleicht defshalb, weil hier die vorherige Erhitzung nicht bis in die innersten Theile des Fleisches eingewirkt hatte. Schröder und Dusch glauben, dafs für das Gähren von Malzwürze und das Faulen von Fleisch und Fleischbrühe aufser dem Zutritt von Sauerstoff auch noch die Einwirkung unbekannter Beimischungen der atmosphärischen Luft erforderlich ist, welche nach Schwann's Versuchen durch Glühen, nach ihren eigenen Versuchen durch Filtriren aus ihr entfernt werden können.

Cyanverbindungen. Cyanursäure.

Cyanursäurehydrat krystallisirt nach Schabus (1) monoklinometrisch, mit den Flächen $\infty P . \infty P \infty . 0 P . - P \infty . + \frac{1}{2} P \infty$ und dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,7526 : 0,5728 (Winkel der beiden ersteren Axen = 73°48'); $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 76°48', $0 P : \infty P$ = 99°59', $0 P : - P \infty$ = 137°3', $0 P : - \frac{1}{2} P \infty$ = 151°42'. Die Krystalle sind ausgezeichnet spaltbar parallel $- P \infty$, weniger parallel $0 P$.

Chlorcyan.

Zur Darstellung von gasförmigem Chlorcyan sättigen Cahours u. Cloëz (2) 100 Grm. Cyanquecksilber und 4 Liter Wasser, in einem 6 Liter fassenden Ballon befindlich, bei 0° mit Chlor. Es bildet sich viel Chlorhydrat, welches innerhalb 24 Stunden das Cyanquecksilber vollständig in Chlorquecksilber und Chlorcyan, das gelöst bleibt, zersetzt. Erwärmt man nun die mit Chlorcyan gesättigte Flüssigkeit mittelst einiger Kohlen, so entwickelt sich das

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 142. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 358; Instit. 1854, 85; Ann. Ch. Pharm. XC, 97; J. pr. Chem. LXII, 49; Pharm. Centr. 1854, 215.

Gas, meistens noch mit etwas Chlor verunreinigt, von welchem man es leicht durch Ueberleiten über Kupferspäne befreit, die das Chlor bei gewöhnlicher Temperatur vollständig absorbiren, ohne auf das Chlorcyan einzuwirken; letzteres wird durch Chlorcalcium getrocknet.

Doppelsalze des Cyanquecksilbers.

J. Weeren (1) hat die schon früher von Liebig beschriebene Verbindung von Chlorquecksilber mit Cyanquecksilber von der Formel HgCl, HgCy der Analyse unterworfen. Sie wurde durch Einleiten von Chlorgas in eine kalte Auflösung von Cyanquecksilber bis zur Sättigung, Erhitzen zur Entfernung des Chlorcyans und Verdampfen des Rückstands zur Krystallisation erhalten. Es setzten sich quadratische Prismen mit flacher Zuspitzung ab, welche farblos, luftbeständig und in Wasser leicht löslich waren.

Saint-Evre (2) machte Mittheilungen über ein Doppelsalz von Cyanquecksilber mit oxals. Quecksilberoxydul. Sättigt man starke wässerige Blausäure mit portionenweise zugesetztem Quecksilberoxyd unter Umschütteln und behandelt dann die Masse mit siedendem Wasser, so krystallisirt bei dem Abkühlen der Lösung Cyanquecksilber heraus und das Doppelsalz bleibt in der (alkalisch reagirenden) Mutterlauge; nach dem Abdampfen derselben bis zur Bildung eines Krystallhäutchens krystallisirt es in glimmerartigen Blättchen, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden können. Das Doppelsalz ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser (bei mehrstündigem Kochen mit Wasser wird es unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt); es färbt sich im directen aber nicht im zerstreuten Sonnenlicht; beim Erhitzen detonirt es. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entwickeln sich Kohlenoxyd, Kohlensäure und, bei Ausscheidung von etwas metallischem Quecksilber, schweflige Säure. Schmelzendes

(1) Pogg. Ann. XCIII, 461; J. pr. Chem. LXIV, 63. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLI, 461; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 668.

Kalihydrat entwickelt daraus Ammoniak; wässeriges Kali scheidet daraus fein zertheiltes Quecksilber ab. Die Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel $C_{10}N_4Hg_6O_4$, welche Saint-Èvre 4 $HgC_2N + Hg_2O, C_2O_3$ schreibt. Zur Erklärung der Bildung dieses Doppelsalzes nimmt er an, dafs aus der wässerigen Blausäure zuerst Ameisensäure und Ammoniak entstehe, aus der Ameisensäure und Quecksilberoxyd werde oxals. Quecksilberoxydul, und dieses vereinige sich mit Cyanquecksilber.

Ferridcyankalium.

W. Wallace (1) bestätigt die Angaben von Schönbein und von Boudault über die oxydirende Wirkung von Ferridcyankalium bei Gegenwart von freiem Alkali. Er findet, dafs Jod, Schwefel und Phosphor (letzterer langsam) in Jod-, Schwefel- und Phosphorsäure verwandelt werden, Wasserstoff wird nicht oxydirt. Von Metallen werden Eisen, Zink, Wismuth, Blei, Zinn, Arsen und Antimon, nicht aber Kupfer und Quecksilber, rasch oxydirt; viele niedrigere Metalloxyde — nicht aber Zink- und Wismuthoxyd — gehen in höhere Oxyde über. Stickoxyd verwandelt sich in Salpetersäure, schweflige und unterschweflige Säure (letztere schwierig) in Schwefelsäure; Oxalsäure in Kohlensäure. Schwefelkalium und Jodkalium sollen, wenn im Ueberschufs vorhanden, an das Ferridcyankalium Metall abgeben, unter Abscheidung von Schwefel oder Jod, die sich im ätzenden Alkali auflösen und daraus durch Säuren wieder fällbar seien. Sofern Wallace angiebt, dafs Jod und Schwefel in Jodsäure und Schwefelsäure hierbei übergehen, so müfsten auch Jodkalium und Schwefelkalium oxydirt werden, da schon beim Auflösen von Jod in einem Alkali Jodsäure neben Jodalkalimetall unabhängig von der oxydirenden Wirkung des Ferridcyankaliums entsteht. — Zucker, weniger rasch Gummi, Stärke, Dextrin und Papier,

(1) Chem. Soc. Qu. J. VII, 77; Pharm. Centr. 1854, 567; J. pr. Chem. LXIV, 77.

Ferridcyankalium. ebenso Alkohol werden in Kohlensäure und Wasser verwandelt. Cyankalium soll in cyansaures Kali übergeführt werden.

Für die Löslichkeit des Ferridcyankaliums in Wasser bei verschiedenen Temperaturen erhielt Wallace die folgenden Zahlen :

Temp. ° C.	Spec. Gew.	Löslich in Theilen Wasser	100 Th. Wasser lösen
4,4	1,151	3,03	33,0
10	1,164	2,73	36,0
15,6	1,178	2,54	40,8
37,8	1,225	1,70	58,8
100	1,250	1,29	77,5
104,4	1,265	1,21	82,6.

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt bei 104°,4; das spec. Gewicht des Salzes selbst ist = 1,845.

H. Behrnauer (1) beschreibt die Farben der Niederschläge und der Lösung, welche sich bilden, wenn Ferro- und Ferridcyankalium mit Auflösungen von Kobalt- und Nickelchlorür mit und ohne Zusatz von Ammoniak vermischt werden.

Ferrocyan-Aethyl. Sättigt man, nach H. L. Buff (2), eine alkoholische Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure bei guter Abkühlung mit salzs. Gas, so scheiden sich beim Erkalten farblose Krystalle ab, die sich an der Luft leicht unter Abscheidung von Eisencyanür zersetzen. Vorsichtig über Kalk getrocknet lieferten sie bei der Analyse Resultate, welche einer wasserhaltigen Verbindung von Ferrocyanäthyl mit Chloräthyl von der Formel $FeCy_3$, 2 C_4H_5 + C_4H_5Cl + 6 HO entsprechen. Bei längerem Stehen über Kalk verliert die Verbindung ihren ganzen Wassergehalt; beim Vermischen mit Ammoniak entsteht daraus Ferrocyanammonium-Chlorammonium $FeCy_3$, 2 NH_4 + NH_4 Cl. Beim Vermischen der concentrirten alkoholischen Lösung

(1) Zeitschr. Pharm. 1854, 56. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCI, 253; J. pr. Chem. LXIV, 52; Pharm. Centr. 1854, 848.

mit Aether scheiden sich perlmutterglänzende Krystallschuppen ab, die kein Chlor enthalten und aus deren Analyse Buff die Formel $FeCy_3$, 2 C_4H_5 + 6 HO berechnet. Auch diese Verbindung verliert beim längeren Stehen über Kalk ihren Wassergehalt und verwandelt sich in wasserfreies Ferrocyanäthyl. Auch die entsprechenden Methyl- und Amylverbindungen scheinen zu existiren. Leitet man salzs. Gas in ein Gemisch von Ferridcyankalium und Alkohol, so erhält man ebenfalls einen krystallinischen, chlorhaltigen, sehr leicht zersetzbaren Körper, dessen Analyse von Buff noch nicht mitgetheilt ist.

Lithiumplatincyanür.

Lithium-Platin-Cyanür krystallisirt nach Schabus (1) rhombisch, mit den Flächen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \bar{P} \infty$; das Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen ist = 1 : 2,2642 : 1,6225; im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 108^\circ 45'$, $\bar{P} \infty : \breve{P} \infty = 132^\circ 30'$.

Platinschwefelcyanmetalle.

G. B. Buckton (2) hat eine Anzahl von Platinschwefelcyanverbindungen beschrieben, welche (analog den Ferro- und Ferridcyanverbindungen) betrachtet werden können als Doppelsalze eines Platinschwefelcyanids, $Pt 2 Cy S_2$ oder eines Platinschwefelcyanürs, $PtCyS_2$ mit anderen Schwefelcyanmetallen, oder auch als Verbindungen der basischen Metalle mit Platin-Dreifachschwefelcyan, Pt 3 CyS_2, und mit Platin-Zweifachschwefelcyan, Pt 2 CyS_2. Buckton folgt in Aufstellung der Formeln der letzteren Ansicht.

In einer kalten Lösung von Schwefelcyankalium bringt Platinchlorid nur einen Niederschlag des gewöhnlichen Doppelsalzes, KCl, $PtCl_2$, hervor; in einer concentrirten, auf 70 bis 80° erwärmten Lösung erhält man aber keinen Niederschlag, sondern eine tief weinrothe Flüssigkeit, welche nach und nach eine Menge glänzend rother oder goldfarbiger,

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 43. — (2) Chem. Soc. Qu. J. VII, 22; Ann. Ch. Pharm. XCII, 280; Pharm. Centr. 1854, 545; J. pr. Chem. LXIV, 65.

Platinschwefelcyanmetalle.

schwefels. Kali : K, $Pt\,2\,CyS_2 + NH_4O = PtC_2H_3N_2S_2 + KCyS_2 + HO$. Dafs die neue Verbindung in der That Schwefelcyanplatosammonium ist, ergiebt sich daraus, dafs sie sich auch mit allen ihren Eigenschaften darstellen läfst, wenn man 1 Th. Schwefelcyankalium mit 1,6 Th. Chlorplatosammonium in wässeriger Lösung nahe zum Sieden erhitzt, sodann etwa das gleiche Volum Alkohol zufügt und heifs filtrirt. Beim Erkalten setzen sich strohgelbe Nadeln ab, von obiger Formel entsprechendem Platingehalt. Das Schwefelcyanplatosammonium wird nicht durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure zersetzt; seine wässerige Lösung wird nicht durch Kupfer-, Blei- oder Quecksilbersalze gefällt, sie giebt aber mit salpeters. oder schwefels. Silberoxyd einen blafsgelben platinhaltigen Niederschlag. Bei längerem Sieden entwickelt die Lösung Ammoniak, unter Abscheidung eines gelben unlöslichen Körpers; ätzendes Kali scheint dieselbe Zersetzung zu bewirken. Das Salz schmilzt zwischen 100 und 110° C. zu einem granatrothen Liquidum, das bei 180° noch nicht zersetzt wird. Buckton erinnert noch daran, dafs das Schwefelcyanplatosammonium, PtH_3N, CyS_2, in demselben Sinne polymer sei mit einem Platinschwefelcyanid-Diplatosammonium, $PtH_6N_2, 2\,PtCyS_2$, wie das Cyanplatosammonium, PtH_3N, Cy (aus dem entsprechenden Chlorid durch Einwirkung von Cyankalium erhalten) mit dem Platincyan-Diplatosammonium, $PtH_6N_2, PtCy_2$, dessen Bildung durch Einleiten von Cyangas in eine Lösung von Diplatosamin Buckton (1) dargethan hat. Das bis jetzt nicht bekannte Platinschwefelcyanid-Diplatosammonium, $PtH_6N_2, Pt\,2\,CyS_2$, erhält man als voluminösen fleischfarbigen Niederschlag beim Vermischen des salzs. Salzes der Base mit Schwefelcyankalium. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Salzsäure. Beim Erhitzen entwickelt es Ammoniak, schmilzt zu einer blasigen Masse

(1) Jahresber. f. 1851, 370.

und verbrennt dann zunderähnlich mit Hinterlassung von schwammigem Platin. Platinschwefelcyanmetalle.

Die Kaliumsalze des Platinschwefelcyans werden durch concentrirte warme Salpetersäure unter Bildung von Schwefelblausäure und Schwefelsäure zerlegt; gleichzeitig entsteht der nämliche hellrothe oder rothbraune Körper, der auch beim Erhitzen der wässerigen Lösung der Platinschwefelcyanwasserstoffsäuren auftritt. Auch Chlor scheidet aus einer warmen und concentrirten Lösung des Platinschwefelcyanidkaliums, unter Bildung von Salzsäure, Schwefelsäure und Blausäure, den nämlichen Körper aus. Er ist nicht krystallinisch, stark abfärbend, unlöslich in Wasser und in Alkohol, jedoch löslich, vor dem Trocknen, in Salzsäure; durch Ammoniak wird er gelblich, Kali verändert ihn nicht. Beim Erhitzen im verschlossenen Tiegel entwickelt er Schwefelkohlenstoff und Cyan, während Platinsulfid zurückbleibt. Die von Buckton damit angestellte Analyse entspricht, auf 1 Aeq. Platin berechnet, annähernd der Formel $PtCyS_2$, und er giebt demnach für die Zersetzung mit Chlor die Gleichung : $K, Pt\,3\,CyS_2 + 11\,Cl + 16\,HO = PtCyS_2 + KSO_4 + 3\,HSO_4 + 11\,HCl + 2\,HCy$.

Die Platinschwefelcyanverbindungen sind sämmtlich ausgezeichnet durch ihre Farbe, in allen Abstufungen von gelb zu tief roth; die Intensität der Farbe scheint abhängig zu sein von der mit dem Platin verbundenen Schwefelmenge, denn sie verschwindet fast in dem Schwefelcyanplatosammonium. Ebenso characteristisch ist ihre leichte Entzündlichkeit und der eigenthümliche Geruch, den sie bei gelindem Erhitzen entwickeln. Ihr Verhalten gegen Metalloxyde ist nachstehend übersichtlich zusammengestellt :

Platinschwefelcyanmetalle.

	Platinschwefelcyanide	Platinschwefelcyanüre
Quecksilberoxydulsalze	orangefarbener Niederschlag	kein Niederschlag, Farbenänderung beim Erhitzen
Silbersalze	rother oder orange Niederschlag	blafsgelber Niederschlag
Eisenoxydulsalze	schwarze, glänzende Körner	keine Veränderung
Kupferoxydsalze	ziegelrother Niederschl.	purpurschwarzer Niederschlag
Kupferoxydulsalze	brauner Niederschlag	purpurschwarzer Niederschlag
Kobaltsalze	orangerother Niederschl.	keine Veränderung
Bleioxydsalze	lösliche goldfarbene Blätter	keine Veränderung
Basische Bleisalze	rother Niederschlag	blafsgelber Niederschl.
Goldoxydsalze	lachsfarbiger Niederschl.	lachsfarbiger Niederschl.
Ferrocyankalium	Berlinerblau beim Kochen	fast weifser Niederschl. beim Kochen
Chromsäure	kein Niederschlag	reichlicher rother Niederschlag u. Entwicklung von Blausäure
Platosaminsalze	orangefarbener Niederschlag	gelber Niederschlag
Diplatosaminsalze	zinnoberrother Niederschlag	fleischfarbiger Nieders.

Wie leicht der Schwefel in diesen Verbindungen bei Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure übergeht, ergiebt sich aus ihrem Verhalten gegen Zink. Eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes zerfällt damit in Platinschwarz, Schwefelblausäure, schwefels. Kali und freie Schwefelsäure, die mit dem Zink Wasserstoff entwickelt. — Die von Claus (1) dargestellte Verbindung von Schwefelcyankalium mit Schwefelcyanquecksilber $KCyS_2 + 2\ HgCyS_2$ hat nach Buckton keine Aehnlichkeit in der Constitution mit den beschriebenen Platinschwefelcyanverbindungen.

Säuren und dahin Gehöriges. Oxalsäure.

Nach Wicke (2) bilden sich zwei schon nach ihrer Krystallform verschiedene Salze, je nachdem man eine Lö-

(1) Handb. d. Chemie von L. Gmelin, 4. Aufl., IV, 476. — (2) Ann. Ch. Pharm. XC, 101; Pharm. Centr. 1854, 578. Vgl. Jahresber. f. 1852, 462.

sung von Chlorbaryum zu überschüssiger Oxalsäure oder sehr wenig Oxalsäure zu einer concentrirten Chlorbaryumlösung setzt. Das erstere Salz krystallisirt bei langsamer Ausscheidung in einige Linien langen spiefsigen Krystallen, und ist nach dem Trocknen bei 120° (nach dem Barytgehalt) saurer oxals. Baryt von der Zusammensetzung $BaO, C_2O_3 + HO, C_2O_3 + HO$; es löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, weniger in Weingeist. Das zweite, gleichfalls in Wasser schwer lösliche Salz bildet mikroscopische Prismen von der Zusammensetzung $2 (BaO, C_2O_3) + HO$. — Salpeters. Strontian und Oxalsäure geben auf jede der beiden obigen Arten dieselben Krystalle, mikroscopische Quadratoctaëder, bei 120° getrocknet $SrO, C_2O_3 + 3 HO$. Oxalsäure.

Rammelsberg (1) hat die erste Abtheilung einer krystallochemischen Monographie der Oxalsäure und ihrer Salze veröffentlicht; wir theilen die Resultate hier mit unter Beibehaltung der Formeln wie sie Rammelsberg (die Oxalsäure als eine einbasische Säure betrachtet) gegeben. — Für die *Oxalsäure* $HO, C_2O_3 + 2 HO$ fand er mit den früheren von Brooke (2) und de la Provostaye (3) nahe übereinstimmende Resultate; für die, in der Richtung der Orthodiagonale prismatisch ausgebildeten, monoklinometrischen Krystalle mit den Flächen $\infty P . 0 P . + P \infty . - P\infty . (P \infty)$ berechnet er nach Provostaye's Messungen das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1,6949 : 1 : 3,3360, den Winkel der beiden geneigten Axen = 73°48′, die Winkel $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 63°8′, $(P \infty) : (P \infty)$ in demselben = 34°40′, $0 P : \infty P$ = 98°24′, $0 P : - P \infty$ = 129°20′, $0 P : + P \infty$ = 103°24′, $+ P \infty : - P \infty$ im basischen Hauptschnitt = 52°44′; die Krystalle sind spalt-

(1) Pogg. Ann. XCIII, 24. — (2) Ann. of Phil. XXII, 119. — (3) Ann. ch. phys. [3] IV, 458.

Oxalsäure. bar parallel ∞P. — *Einfach-oxals. Kali* $KO, C_2O_3 + HO$ (Rammelsberg bestätigte diesen Wassergehalt) ergab ihm gleichfalls mit Provostaye's Messung sehr nahe übereinstimmende Resultate, und hiernach gilt für die monoklinometrischen Krystalle dieses Salzes das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1,4770 : 1 : 1,7099, und ist der Winkel zwischen den geneigten Axen = 69°2'; die Krystalle sind oft pyramidal durch die vorherrschenden Flächen $+ P$ und $- P$, und zeigen noch $0 P . \infty P \infty . + P \infty$ und $- P \infty$; im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $+ P : + P$ = 75°12', $- P : - P$ = 96°16', im basischen Hauptschnitt $+ P : - P$ = 126°49'. — Für das krystallisirte *einfach-oxals. Ammoniak* bestätigte Rammelsberg die Formel $NH_4O, C_2O_3 + HO$, und seine Messungen stimmen mit denen von Brooke (1) und de la Provostaye (2) auch hier sehr nahe überein; aus denen von Brooke berechnet er für die rhombischen Krystalle dieses Salzes das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,78 : 1 : 0,74, und die Winkel $\infty P : \infty P$ = 75°54', $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ an der Hauptaxe = 107°0'; andere vorkommende Flächen sind $\infty \breve{P} \infty . 0 P . \frac{1}{2} P$ (letzteres nur mit vereinzelten Flächen auftretend). Bei Versuchen, Doppelsalze von einfach-saurem Kali- und Ammoniaksalz durch Verdunsten einer Lösung äquivalenter Mengen beider Salze zu erhalten, krystallisirte im Anfang das Ammoniaksalz mit seiner eigenthümlichen Krystallform und nur geringem (3 bis 4 pC. betragendem) Kaligehalt, später das Kalisalz. — Die Krystalle des *zweifach-oxals. Kalis* $2 (KO, 2 C_2O_3) + 3 HO$ sind nach Rammelsberg rhombisch, mit dem Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,9478 : 1 : 0,5875; sie zeigen die Flächen $P . 2 P . \infty P . \infty \breve{P} \infty . 0 P . 7 \breve{P} \infty$, doch ist von den Flächen der Pyramiden und des Prismas ∞P gewöhnlich nur die Hälfte,

(1) Ann. of Phil. XXII, 374. — (2) Ann. ch. phys. [3] IV, 458.

Einer Seitenkantenzone der ersteren entsprechend, vorhanden; als Winkel zwischen den vorherrschenden Flächen geben wir an 0 P : 7 P̆ ∞ = 103°40′, 7 P̆ ∞ : 7 P̆ ∞ im basischen Hauptschnitt = 152°40′, 2 P : ∞ P = 149°39′, P : 0 P = 139°30′; die Krystalle sind sehr vollkommen spaltbar parallel 0 P. (Mit einem anderen Wassergehalt erhielt Rammelsberg dieses Salz bei der Darstellung von oxals. Antimonoxyd-Kali; die rasch verwitternden Krystalle ergaben die Zusammensetzung KO, 2 C_2O_3 + 2 HO und rhombische Krystallform, nämlich die Combination ∞ P . ∞ P̆ 2 . ∞ P̆ ∞ . P . 3 P̄ 3; Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,4590 : 1 : 0,1959; ∞ P : ∞ P = 130°42′.) — *Zweifach-oxals. Ammoniak* NH_4O, 2 C_2O_3 + 3 HO zeigt prismatische rhombische Krystalle mit den Flächen ∞ P̄ 2 . ∞ P̆ ∞ . ∞ P̄ ∞ . P . 0 P . P̄ ∞ . P̆ ∞; Rammelsberg's Messungen stimmen mit denen de la Provostaye's nahe überein, und ersterer berechnet aus letzteren das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,9048 : 1 : 0,5593 und die Neigungen ∞ P̄ 2 : ∞ P̄ 2 im brachydiagonalen Hauptschnitt = 131°14′, P̆ ∞ : P̆ ∞ an der Hauptaxe = 121°34′, P̄ ∞ : P̄ ∞ daselbst = 116°34′; die Krystalle sind sehr vollkommen spaltbar parallel ∞ P̆ ∞. — Für das triklinometrische *vierfach-oxals. Kali* bestätigte Rammelsberg die Formel KO, 4 C_2O_3 + 7 HO und gleichfalls de la Provostaye's (1) Messungen. — Für *einfach-oxals. Natron* fand er die Zusammensetzung NaO, C_2O_3, für *zweifach-oxals. Natron* NaO, 2 C_2O_3 + 3 HO; die Krystallform beider Salze war nicht zu bestimmen. — Für *oxals. Eisenoxyd-Kali* 3 (KO, C_2O_3) + Fe_2O_3, 3 C_2O_3 + 6 HO stimmen Rammelsberg's Messungen nahe mit den Angaben von Kopp (2) überein, und ersterer berechnet aus letzteren für die, die Flächen ∞ P . (∞ P $\frac{4}{3}$) . ∞ P ∞ .

Oxalsäure.

(1) Ann. ch. phys. [3] IV, 458. — (2) Einleitung in die Krystallographie, 311; vgl. auch S. 392 dieses Berichts.

Oxalsäure. (∞ P ∞) . + P . − P . + P ∞ zeigenden monoklinometrischen Krystalle das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1,001 : 1 : 0,3954, den Winkel der geneigten Axen = 86°0′, die Neigung + P : + P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 138°46′, − P : − P daselbst = 140°32′, ∞ P : ∞ P daselbst = 90°8′, (∞ P $\frac{3}{2}$) : (∞ P $\frac{3}{2}$) daselbst = 67°26′. Damit isomorph und fast genau dieselben Winkel zeigend ist das entsprechend zusammengesetzte *oxals. Eisenoxyd-Ammoniak.* Ebenso das *oxals. Chromoxyd-Kali,* dessen Axenverhältnifs Rammelsberg = 1,006 : 1 : 0,3989 und den Winkel der geneigten Axen = 86°0′ fand (im klinodiagonalen Hauptschnitt ist hiernach + P : + P = 139°6′, − P : − P = 140°16′, (∞ P $\frac{3}{2}$) : (∞ P $\frac{3}{2}$) = 67°12′), und das *oxals. Chromoxyd-Ammoniak.* — Das *oxals. Eisenoxyd-Natron* (1), für welches Rammelsberg die von Mitscherlich angegebene Zusammensetzung 3 (NaO, C_2O_3) + Fe_2O_3, 3 C_2O_3 + 9 HO bestätigt fand, krystallisirt monoklinometrisch mit den vorherrschenden Flächen 0 P . + P . − P . ∞ P; das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe ist = 1,3692 : 1 : 1,2009, der Winkel der geneigten Axen = 79°44′, die Neigung + P : + P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 91°12′, − P : − P daselbst = 101°22′, + P : − P im basischen Hauptschnitt = 111°43′, 0 P : + P = 119°58′, 0 P : − P = 128°19′, ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 73°10′; die Krystalle sind ziemlich vollkommen spaltbar parallel 0 P (vgl. auch S. 393). Hiermit isomorph ist das aus einer Lösung von Chromoxydhydrat in zweifach-oxals. Natron zuletzt herauskrystallisirende *blaue oxals. Chromoxyd-Natron* 3 (NaO, C_2O_3) + Cr_2O_3, 3 C_2O_3 + 9 HO (vgl. auch S. 393), für welches das Axenverhältnifs 1,3866 : 1 : 1,2012, der Winkel der geneigten Axen 79°36′ gefunden wurde; bei ihm ist + P : + P im klinodiagona-

(1) Ueber die grüne Farbe dieses Salzes vgl. S. 164 dieses Berichts.

len Hauptschnitt = 90°50′, − P : − P = 101°8′, + P : − P im basischen Hauptschnitt = 111°28′. Das vor dem letzteren Salz krystallisirende und damit isomere *rothe oxals. Chromoxyd-Natron* zeigt hingegen reguläre Formen, Triakistetraëder mit dreiflächig zugespitzten Tetraëderecken, die Combination $+ \frac{2\,O\,2}{2} \,.\, - \frac{2\,O\,2}{2}$. — Aus einer mit Antimonoxyd kochend gesättigten Lösung von zweifach-oxals. Kali krystallisirte beim Erkalten *weins. Antimonoxyd-Kali* 5 (KO, C_2O_3) + 2 (SbO_3, 3 C_2O_3) + 7 HO in monoklinometrischen Krystallen ∞ P . ∞ P ∞ . 0 P . (P ∞); Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 0,8088 : 1 : 0,4426, Winkel der geneigten Axen = 69°36′; ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 105°40′, (P ∞) : (P ∞) daselbst = 134°56′, 0 P : ∞ P = 106°8′. Bei dem Lösen in Wasser wird dieses Salz theilweise unter Abscheidung von Chromoxyd und Bildung von saurem oxals. Kali zersetzt; aus der Lösung krystallisirt ein Theil des Salzes unverändert, später aber scheiden sich gröfsere Krystalle einer Verbindung 3 (KO, C_2O_3) + SbO_3, 3 C_2O_3 + 9 HO aus, welche dem rhombischen Systeme angehören und vorherrschend die Flächen ∞ P . $\breve{P}$ ∞ . $\bar{P}$ ∞ . ∞ $\breve{P}$ ∞ zeigen. (Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,6703 : 1 : 1,1463; ∞ P : ∞ P = 67°40′, $\breve{P}$ ∞ : $\breve{P}$ ∞ im basischen Hauptschnitt = 97°48′, $\bar{P}$ ∞ : $\bar{P}$ ∞ daselbst = 119°22′). Aus der Mutterlauge von diesen Doppelsalzen scheiden sich, neben zweifach- und vierfach-oxals. Kali, einzelne gröfsere durchsichtige triklinometrische Krystalle einer Verbindung 2 (KO, 2 C_2O_3) + SbO_3, 3 C_2O_3 + 4 HO aus. — Aus einer mit Antimonoxyd kochend gesättigten Lösung von zweifach-oxals. Ammoniak scheiden sich neben den feinen Prismen des Ammoniaksalzes gröfsere durchsichtige Krystalle von *oxals. Antimonoxyd-Ammoniak* ab, welche die Zusammensetzung 5 (NH_4O, C_2O_3) + 2 (SbO_3, 3 C_2O_3) + 2 HO ergaben; sie zeigten rhombische Formen mit den vorherrschenden Oxalsäure.

Oxalsäure. Flächen 0 P . P . 2 P . ∞ P̆ ∞ (Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 0,3716 : 1 : 0,5305).

Auch Schabus hat mehrere oxals. Verbindungen krystallographisch untersucht. — Die Krystalle des *oxals. Kali-Ammoniaks* sind nach Schabus (1) rhombisch, mit den Flächen ∞ P . ∞ P̆ 2 . ∞ P̆ 3 . ∞ P̆ ∞ . ½ P̄ ∞ . P̄ ∞. Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 1,7510 : 1,3747; im makrodiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P : ∞ P = 76°16′, P̄ ∞ : P̄ ∞ = 107°56′, ½ P̄ ∞ : ½ P̄ ∞ = 140°2′. — *Rothes oxals. Chromoxyd-Kali* KO, C_2O_3 + Cr_2O_3, 3 C_2O_3 + 8 HO krystallisirt nach Schabus (2) monoklinometrisch, mit den vorherrschenden Flächen 0 P . ∞ P. (∞ P 2) . ∞ P ∞ . (∞ P ∞) . + P ∞ . — P ∞, und dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,8962 : 0,7224 (Winkel der beiden ersteren = 70°33′); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P : ∞ P = 81°17′, (∞ P 2) : (∞ P 2) = 46°27′; 0 P : ∞ P = 102°31′, 0 P : (∞ P 2) = 97°33′; 0 P : + P ∞ = 120°41′, 0 P : — P ∞ = 142°25′. — Am *blauen oxals. Chromoxyd - Kali* 3 (KO, C_2O_3) + Cr_2O_3, 3 C_2O_3 + 6 HO deutete Schabus (3) die beobachteten monoklinometrischen Formen als Combinationen von ∞ P . (∞ P ∞) . 0 P . (P ∞) . + 3 P 3 u. a., und bestimmte unter Voraussetzung dieser Stellung das Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 4,1025 : 2,5872 (Winkel der beiden ersteren = 71°3′); ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 67°23′, (P ∞) : (P ∞) daselbst = 139°51′, 0 P : ∞ P = 100°21′. An dem isomorphen *oxals. Eisenoxyd - Kali* beobachtete Schabus (4) die Flächen ∞ P $\frac{4}{3}$. (∞ P ∞) . 0 P . (P ∞) . + 3 P 3, und die Winkel ∞ P $\frac{4}{3}$: ∞ P $\frac{4}{3}$

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 41. — (2) Daselbst, 122. — (3) Daselbst, 114. Schabus deutet die Fläche, welche Kopp und Rammelsberg (vgl. S. 389) als (∞ P $\frac{4}{3}$) betrachteten, als ∞ P; die von jenen als + P betrachteten Flächen als (P ∞) u. s. f. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 118.

im klinodiagonalen Hauptschnitt = 90°56', + 3 P 3 : + 3 P 3 daselbst = 141°6', (P∞) : (P∞) daselbst = 139°56'; und an dem gleichfalls damit isomorphen *oxals. Eisenoxyd-Ammoniak* (1) ∞ P $\frac{3}{2}$: ∞ P $\frac{3}{2}$ = 90°12', (P ∞) : (P ∞) = 140°0', + 3 P 3 : + 3 P 3 = 140°55'. — Die monoklinometrischen Krystalle des *oxals. Eisenoxyd-Natrons* 3 (NaO, C_2O_3) + Fe_2O_3, 3 C_2O_3 + 9 HO (vgl. S. 390) bestimmte Schabus (2) als ∞ P . ∞ P ∞ . 0 P . + P . — P, das Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 1,162 : 0,836 (den Winkel der beiden ersteren = 79°9'), die Neigung ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 72°29', — P : — P daselbst = 101°29', 0 P : ∞ P = 96°23'; die Krystalle sind ziemlich vollkommen spaltbar parallel 0 P. — Am *blauen oxals. Chromoxyd-Natron* 3 (NaO, C_2O_3) + Cr_2O_3, 3 C_2O_3 + 9 HO (vgl. S. 390) beobachtete Schabus (3) die monoklinometrische Combination 0 P . + P . — P . ∞ P ∞ . (∞ P ∞) . ∞ P; er bestimmte das Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 1,136 : 0,820 (den Winkel der beiden ersteren = 79°20'), die Neigung 0 P : + P = 120°, 0 P : — P = 128°12', 0 P : ∞ P = 96°20', ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 72°35'; die Krystalle sind vollkommen spaltbar parallel 0 P. Für ein *rothes oxals. Chromoxyd-Natron* 2 (NaO, C_2O_3) + Cr_2O_3, 3 C_2O_3 + 3 HO beobachtete Schabus (4) triklinometrische Krystallform. Vgl. S. 391.

Oxalsäure.

Nach Schabus (5) sind die Krystalle des *Oxamids* monoklinometrisch, mit den Flächen ∞ P . ∞ P ∞ . 0 P . + P und mit dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 1,317 : 1,784 (Winkel der beiden ersteren Axen 57°15'); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P : ∞ P = 116°20'; 0 P : ∞ P = 117°22'. Die Kry-

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 119. — (2) Daselbst, 120. — (3) Daselbst, 127. — (4) Daselbst, 189. — (5) Daselbst, 165.

stalle bilden gewöhnlich Zwillinge, mit der Zusammensetzungsfläche ∞ P ∞.

Bernsteinsäure. Im Anschlufs an seine Versuche über die Bildung von Bernsteinsäure bei der Gährung einer Emulsion von süfsen Mandeln und bei der durch Caseïn eingeleiteten Gährung der Samen verschiedener Leguminosen (1) hat Dessaignes (2) ähnliche Gährungsversuche mit den Samen verschiedener Gewächse vorgenommen. Die zerstampften Samen wurden mit Wasser angerührt und das Filtrat nach Zusatz von kohlens. Kalk bei 25 bis 35° gähren gelassen; nach beendigter Gährung (die sich in 6 bis 7 Tagen vollendete) wurde die Flüssigkeit mit kohlens. Natron gefällt, filtrirt, das Filtrat mit überschüssiger Salzsäure versetzt und im Wasserbad abgedampft, der Rückstand mit kochendem Aether behandelt und der Abdampfrückstand der ätherischen Lösung auf Bernsteinsäure untersucht. Hafer, Mais, Hanf, Senf und Kürbiskerne gaben hierbei keine Bernsteinsäure; Nüsse und Buchwaizen Spuren; Haselnüsse und Eicheln (nach vorgängiger Beseitigung der Gerbsäure durch Kalk) deutliche Mengen Bernsteinsäure. — Dessaignes fand auch seine frühere Angabe (3), dafs Maleïnsäure bei der durch Caseïn eingeleiteten Gährung Bernsteinsäure giebt, bei Anwendung von vollkommen reinem maleïns. Kalk bestätigt.

Fettsäure. Calvi (4) untersuchte die Producte der trockenen Destillation des fetts. Kalks. Es geht unter Entwickelung von freiem Wasserstoff ein ölartiges Destillat über, welches bei der fractionirten Rectification einen von 80 bis über 200° steigenden Siedepunkt zeigt. In dem bei 80 bis 90° siedenden Theil desselben scheint das Aldehyd der Propionsäure enthalten zu sein, in dem bei 156 bis 160° siedenden Theil Oenanthol.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 376 f. — (2) J. pharm. [3] XXV, 27. — (3) Jahresber. f. 1850, 375 f. — (4) Ann. Ch. Pharm XCI, 110; J. pr. Chem. LXIV, 85.

Dessaignes (1) fand gewöhnliche Weinsäure in reichlicher Menge in dem Decoct von Pelargonien; in den Beeren von *Mahonia aquifolia* fand er Weinsäure und Aepfelsäure. Der Abdampfrückstand des Saftes des Weinstocks bestand hauptsächlich aus weins. Kalk. Weinsäure.

Die reine Weinsäure ist nach Wittstein (2) in wässeriger Lösung keineswegs so geneigt zur Zersetzung, wie dieses gewöhnlich angenommen wird; eine Lösung von Weinsäure in dem 5fachen Gewicht Wasser ergab nach einem Jahr, wo indefs Schimmelbildung stattgefunden hatte, noch den ursprünglichen Säuregehalt. Citronsäure in wässeriger Lösung hielt sich über 3 Jahre unverändert.

Nach Pasteur (3) ist das *neutrale weins. Ammoniak* dimorph. Aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung des sauren Ammoniaksalzes der gewöhnlichen (rechts drehenden) Weinsäure krystallisirt das neutrale Ammoniaksalz in den schon länger bekannten monoklinometrischen Formen; wenn jedoch die Lösung dieses Salzes mit etwas neutralem äpfels. Ammoniak (dem Ammoniaksalz der optisch-wirksamen oder der optisch-unwirksamen Aepfelsäure; bei Anwendung des letzteren sicherer) versetzt wird, scheidet sich das neutrale weins. Ammoniak mit gleicher Zusammensetzung und sonst im Wesentlichen gleichen Eigenschaften, aber in rhombischen Krystallen aus. Diese zeigen vorherrschend ∞P (mit dem schärferen Winkel 65°54′) und Flächen von P ($P : \infty P = 129°17'$), aber von den 8 Flächen P sind vorherrschend oder allein nur 2 vorhanden, die in einem Seiteneck von P sich einander gegenüber liegen würden. Von den 4 tetartoëdrischen Combinationen, die hiernach denkbar sind, kommt stets nur eine und dieselbe vor. — Das neutrale Ammoniaksalz der linksdrehenden Weinsäure giebt unter denselben Umständen (und sicherer, als

(1) J. pharm. [3] XXV, 24. — (2) N. Jahrb. Pharm. II, 229. — (3) In der S. 10 angef. Abhandl.

Weinsäure. das der rechtsdrehenden) rhombische Krystalle, an welchen sich gleichfalls jene Tetartoëdrie zeigt, aber so, dafs die tetartoëdrische Combination des neutralen linksdrehend-weins. Ammoniaks stets das Spiegelbild von der des rechtsdrehend-weins. Salzes ist.

Neutrales weins. Natron, 2 NaO, $C_8H_4O_{10} + 4\,HO$ krystallisirt nach Schabus (1) in rhombischen Combinationen mit den vorherrschenden Flächen ∞P und $\bar{P}\infty$, und dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 2,9811 : 2,3224 (im makrodiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 75^\circ 49'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 133^\circ 24'$). — Die kleinen Krystalle von *saurem weins. Lithion* LiO, HO, $C_8H_4O_{10} + 2\,HO$ sind nach Schabus (2) rhombisch, mit den vorherrschenden Flächen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . 0P . \breve{P}\infty$ und dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 2,3146 : 1,2515 (im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 123^\circ 12'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 133^\circ 16'$); Spaltbarkeit findet sich parallel 0 P. — *Weins. Manganoxydul-Kali* krystallisirt nach Schabus (3) in dünnen Blättchen oder Nadeln, rhombischen Combinationen mit den Flächen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . P . \bar{P} \infty . 0P$ und dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 1,3368 : 0,9736 (im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 107^\circ 52'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 88^\circ 28'$).

Nitroweinsäure. Dessaignes (4) hat Untersuchungen über die von der Nitroweinsäure sich ableitenden Verbindungen angestellt. Er hatte früher (5) eine bei freiwilliger Zersetzung der Nitroweinsäure in Wasser sich bildende Säure $C_6H_4O_{10}$ kennen gelehrt. Wird diese, jetzt von ihm als *Tartronsäure* bezeichnete Säure auf 160° erhitzt, so schmilzt sie unter Entwicklung von viel Kohlensäure und Ausstofsung eines eigenthümlichen sauren Geruchs; wird die Substanz bei 180°

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 68. — (2) Daselbst, 65. — (3) Daselbst, 67. — (4) Compt. rend. XXXVIII, 44; Instit. 1854, 28; Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 339; J. pr. Chem. LXII, 57; Pharm. Centr. 1854, 131. — (5) Jahresber. f. 1852, 476.

erhalten, bis die Gasentwicklung fast ganz aufgehört hat, so bleibt ein zäher, wenig gefärbter, nach einigen Tagen fest und brüchig werdender Rückstand. Nach dem Zerkleinern, Auswaschen mit heifsem Wasser, raschem Trocknen zwischen Fliefspapier und dann im leeren Raum giebt derselbe ein weifses, fast geschmackloses, in kaltem Wasser unlösliches, in heifsem Wasser sehr wenig lösliches, gegen 180° ohne Abgabe von Wasser schmelzendes Pulver. Beim Auflösen desselben in heifsem wässerigen Kali bis zur Neutralisation des letzteren entsteht ein Kalisalz, welches kein anderes Metallsalz, als salpeters. Silberoxyd fällt. Der durch letzteres hervorgebrachte Niederschlag ist zuerst flockig, später krystallinisch, löst sich in heifsem Wasser (bei allzustarkem oder langem Erwärmen wird Silber reducirt) und scheidet sich aus dieser Lösung in dicken durchsichtigen farblosen Krystallen von der Zusammensetzung $AgO, C_4H_3O_5 + HO$ ab (das Wasser entweicht bei 100°). Die aus diesem Silbersalz durch Salzsäure abgeschiedene Säure krystallisirt bei dem Verdunsten der Lösung im leeren Raum in zerfliefslichen Tafeln von der Zusammensetzung $C_4H_4O_6$. Dessaignes betrachtet diese Säure als identisch mit der *Glycolsäure* (1), und er erhielt auch wirklich aus dem Glycocoll die Glycolsäure nach dem Abscheiden der letzteren aus ihrem Silbersalz und beim Verdunsten der Lösung im leeren Raume krystallisirt (2). — Die bei der trockenen Destillation der Tartronsäure sich bildende unlösliche Substanz, die selbst durch Schmelzen bei 180° nicht ganz wasserfrei zu erhalten ist, betrachtet Dessaignes als $C_4H_2O_4$ (ihre Bildung erklärt sich dann nach der Gleichung $C_6H_4O_{10} = C_4H_2O_4 + 2\ CO_2 + 2\ HO$) und bezeichnet sie als *Glycolid*, weil sie zu der Glycolsäure in derselben Be- Nitroweinsäure.

(1) Jahresber. f. 1851, 460 f. — (2) Dessaignes macht es wahrscheinlich, dafs auch die s. g. *Homolactinsäure* (vgl. Jahresber. f. 1852, 496 f.) nur unreine Glycolsäure sei.

Nitroweinsäure. ziehung steht, wie das Lactid zu der Milchsäure. Nur bei längerer Einwirkung von heifsem Wasser verbindet sich das Glycolid vollständig mit Wasser; die so entstehende Lösung von Glycolsäure ist nicht zum Krystallisiren zu bringen, giebt aber, mit einem Alkali neutralisirt und heifs mit salpeters. Silberoxyd gefällt, Krystalle von glycols. Silberoxyd. — Dessaignes stellte auch das *Glycolamid* dar, welches mit dem Glycocoll nur isomer, nicht identisch ist. Trocknes saures tartrons. Ammoniak schmilzt beim Erhitzen in einem Oelbad gegen 150°, und Kohlensäure entwickelt sich reichlich; wird das Erhitzen unterbrochen, wenn die Gasentwicklung schwächer geworden ist, so bildet der Rückstand einen dicken farblosen zerfliefslichen Syrup, wahrscheinlich glycols. Ammoniak. Erhitzt man noch 1 bis 2 Stunden länger, so verflüchtigt sich kohlens. Ammoniak, und der beim Erkalten zu einer braunen krystallinischen Masse werdende Rückstand giebt nach wiederholtem Umkrystallisiren farblose Krystalle von Glycolamid $C_4H_5NO_4$ (seine Bildung erklärt sich nach der Gleichung $NH_3, C_6H_4O_{10} = C_4H_5NO_4 + 2\ CO_2 + 2\ HO$). Dieses bildet sich auch beim Auflösen von Glycolid in Ammoniak in der Wärme. Es löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, schmeckt schwach süfslich, reagirt schwach sauer, fällt kein Metallsalz. Beim Erhitzen mit Kalilösung bildet es Ammoniak und Glycolsäure.

Pyroweinsäure. Ueber die Anilidverbindungen der Pyroweinsäure sind von Arppe und von Biffi Untersuchungen ausgeführt worden.

Arppe (1) stellte seine Versuche an im Anschlufs an seine Untersuchung der Amidverbindungen der Pyroweinsäure (2). Er fand, dafs Pyroweinsäure und Anilin kein

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 138; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 755 J. pr. Chem. LXIII, 83; Arch. ph. nat. XXVII, 64. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 428 f.

Salz von bestimmten Eigenschaften bilden zu können scheinen; die wässerige wie die alkoholische Lösung beider Körper trocknet zu einem braunen zähen Syrup ein. Schmilzt man hingegen krystallisirte Pyroweinsäure mit Anilin zusammen und erhält die Mischung etwa 10 Minuten lang etwas über 100°, so bildet sich eine braune dickflüssige Masse, welche nach dem Erkalten, doch erst beim Umrühren mit einem Glasstabe, zu krystallisiren beginnt und ganz fest und hart wird, wenn auf 1 Aeq. Anilin $C_{12}H_7N$ 1 Aeq. Pyroweinsäure $C_{10}H_8O_8$ angewendet wurde; die so entstehende schmutzigrothe Masse ist unreines *Pyrotartranil*. — Wird Anilin unter Umrühren tropfenweise zu wasserfreier Pyroweinsäure gesetzt, so tritt starke Erhitzung ein und es bildet sich ein krystallinischer Brei von *Pyrotartranilsäure*. Pyroweinsäure.

Das *Pyrotartranil* scheidet sich aus der Lösung des rohen Products in siedendem Wasser oder besser in schwachem Weingeist nach dem Behandeln derselben mit Thierkohle und Filtriren als ein weifser pulverförmiger, aus mikroscopischen Nadeln bestehender Niederschlag aus. Seine Zusammensetzung ist $C_{22}H_{11}NO_4 = C_{12}H_7N, C_{10}H_8O_8 - 4\,HO$. Es schmilzt bei 98° zu einer ölartigen Flüssigkeit, die krystallinisch erstarrt. Es verflüchtigt sich ohne Zersetzung, und sublimirt schon bei 140° ziemlich rasch; beim Kochen, wo die Temperatur allmälig bis nahe 300° steigen kann, zersetzt es sich theilweise. Es löst sich auch in der Hitze schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol, in Aether und in den gewöhnlichen Säuren. In Alkalien löst es sich in der Kälte unverändert; beim Erhitzen der Lösung wird es erst zu Pyrotartranilsäure und dann durch die festen Alkalien zu Pyroweinsäure und Anilin.

Die *Pyrotartranilsäure* scheidet sich aus der mit Thierkohle behandelten Lösung in siedendem Wasser oder verdünntem Weingeist beim Erkalten als voluminöser, aus glänzenden Krystallnadeln bestehender Niederschlag aus. Ihre Zusammensetzung ist $C_{22}H_{13}NO_6 = C_{12}H_7N, C_{10}H_8O_8 - 2HO$.

Pyroweinsäure. Bei 140° verliert diese Säure noch Nichts an Gewicht, bei 147° schmilzt sie unter Wasserverlust und theilweiser Umwandlung in Pyrotartranil. Sie löst sich ziemlich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol. Sie röthet Lackmus und treibt die Kohlensäure aus den Salzen derselben aus, wird aber schon von Essigsäure aus den Lösungen ihrer Salze krystallinisch abgeschieden. Sie bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden leichtlösliche krystallinische, mit den Oxyden schwerer Metalle schwerlösliche Salze (das Silbersalz krystallisirt aus der wässerigen Lösung in rundlichen Krystallaggregaten; es ist bei 100° getrocknet AgO, $C_{22}H_{12}NO_5$).

Bei der Auflösung von Pyrotartranil in höchst concentrirter Salpetersäure färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend roth, dann gelb, und Wasser scheidet aus der Lösung ein allmälig erstarrendes Oel ab. Die neue, als *Pyrotartronitranil* bezeichnete Verbindung krystallisirt aus der Lösung in siedendem Alkohol nach dem Behandeln derselben mit Thierkohle in langen, kugelförmig gruppirten Krystallnadeln von der Zusammensetzung $C_{22}H_{10}(NO_4)NO_4$; sie schmilzt bei 155°, ist bei vorsichtiger Erhitzung unzersetzt sublimirbar, löslich in Alkohol und in Aether, fast unlöslich in Wasser. — Bei dem Eintragen von Pyrotartronitranil in eine etwas verdünnte siedende Lösung von kohlens. Natron wird ersteres bald aufgelöst, während sich die Flüssigkeit hellgelb färbt und etwas Kohlensäure entweicht; beim Erkalten scheidet sich, hauptsächlich nach längerem Kochen, Nitranilin (vgl. S. 401) in gelben Krystallen aus. Die davon getrennte gelbe Flüssigkeit enthält hauptsächlich *Pyrotartronitranilsäure*, die durch Salpetersäure in gelbliehen Flocken niedergeschlagen und durch Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren entfärbt wird; die Zusammensetzung dieser Säure ist $C_{22}H_{12}(NO_4)NO_6$; sie löst sich selbst in kochendem Wasser nur wenig, leicht in Weingeist und in Aether, krystallisirt in mikroscopischen rhombischen Tafeln von 60° und 120°, schmilzt etwas über 150°, treibt die Kohlensäure

aus den Salzen derselben nur mit Schwierigkeit aus, und bildet theils sehr unbeständige, theils unkrystallisirbare Salze. — Durch Einwirkung fixer Alkalien auf die Pyrotartronitranilsäure, z. B. bei längerem Kochen derselben (oder von Pyrotartronitranil) mit wässerigem kohlens. Kali (schneller, aber weniger rein, beim Kochen mit einer Lösung von Aetzkali), entsteht eine krystallisirbare, beim Abkühlen der Flüssigkeit sich in dünnen rhombischen Tafeln von 125° und 55° abscheidende Substanz, die aus der Lösung in siedendem Wasser in gelben glänzenden Nadeln krystallisirt; in beiden Formen schmilzt diese Substanz bei 144° und beginnt sie bei dieser Temperatur zu krystallisiren; sie ist fast geschmacklos: sie löst sich schwierig in kaltem, leichter in siedendem Wasser unter gelber Färbung desselben, ist auch in Alkohol und in Aether auflöslich; sie ist eine schwache Basis, die mit Säuren leicht-zersetzbare krystallisirbare Salze bildet (aus dem salzs. Salz z. B. wird schon durch Wasser die Base ausgeschieden). Die Zusammensetzung dieser Substanz ergab sich = $C_{12}H_6N_2O_4$ (die Pyrotartronitranilsäure kann diese Verbindung und Pyroweinsäure geben : $C_{22}H_{12}N_2O_{10} + 2\ HO = C_{12}H_6N_2O_4 + C_{10}H_8O_8$) und ist mit der des von Muspratt und Hofmann beschriebenen *Nitranilins* (1) identisch, aber Arppe schliefst aus mehreren Unterschieden (Geschmack, Schmelzpunkt, Beständigkeit der Salze u. a.), dafs beide Körper doch verschieden seien. Er hat diesen Gegenstand später (1855) noch ausführlicher untersucht, und wir kommen im folgenden Jahresbericht darauf zurück. Pyroweinsäure.

Biffi (2) stellte das (von Arppe (3) als *Bipyrotartramid* oder *Bipyrtramid* bezeichnete) *Pyrotartrimid* $C_{10}H_7NO_4$ durch Destillation des pyroweins. Ammoniaks in kleinen weifsen, im Wasserbade schmelzenden Blättchen dar. —

(1) Ann. Ch. Pharm. LVII, 201; Berzelius' Jahresber. XXVI, 578. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCI, 105; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 38. — (3) Jahresber. f. 1853, 428.

Pyroweinsäure. Das *Pyrotartranil* $C_{22}H_{11}NO_4$ erhielt er durch Erhitzen von pyroweins. Anilin; bei 15 Minuten langem Erhitzen des letzteren bis zum Sieden geht etwas Wasser und Anilin über, und als Rückstand bleibt ein schweres, erst nach längerer Zeit zu rosettenförmig gruppirten Krystallen erstarrendes Oel. Die Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt, wo sie sich beim Erkalten in kleinen weifsen Krystallen (beim Abdampfen in ölförmigen, beim Abkühlen krystallisirenden Tröpfchen) abscheidet, die bei etwa 104° schmelzen, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Alkohol leicht löslich sind. — Aus der im Wasserbade bis zu Syrupconsistenz eingedampften Lösung des Pyrotartranils in Ammoniak erhält man beim Erkalten und ruhigem Stehen kleine weifse, in Wasser leicht lösliche Krystalle, welche freie *Pyrotartranilsäure* $C_{22}H_{13}NO_6$ zu sein scheinen; aus der Lösung ihres Ammoniaksalzes fällt salpeters. Silberoxyd einen, im Licht sich leicht bräunenden, kleinkörnig-krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung AgO, $C_{22}H_{12}NO_5$. — Bei Einwirkung des Chlorsulfophenyls (1) auf Anilin entsteht unter Wärmeentwicklung eine ölartige Substanz, die aus der alkoholischen Lösung in hell rosenrothen Prismen mit Pyramidenflächen krystallisirt. Diese Verbindung ist *Sulfophenylanilid* $C_{24}H_{11}NS_2O_4$; sie schmilzt für sich bei 110°, aber schon in siedendem Wasser; sie löst sich leicht in Alkohol und in Aether, sehr wenig in Wasser.

Citronsäure. Wittstein (2) hat seine Erfahrungen über die Darstellung der als Arzneimittel empfohlenen (3) *citrons. Magnesia* mitgetheilt.

Die rhombischen Krystalle des *citrons. Natrons* 3 NaO, $C_{12}H_5O_{11}$ + 11 HO betrachtet Schabus (4) als gebildet

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 438; f. 1853, 464. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 511; Pharm. Centr. 1854, 814. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 501. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 58. Schabus stellt die Krystalle anders, als Heusser (Jahresber. f. 1853, 418); die von Heusser als ∞ P betrachteten Flächen betrachtet Schabus als $\infty \breve{P} 3$ u. s. f.

durch ∞ P̆ 2 . ∞ P̆ 3 . ∞ P̄ ∞ . ∞ P̆ ∞ . P̆ ∞ . P̆ 2 . P, mit dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 2,6233 : 1,3848 (im brachydiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P̆ 3 : ∞ P̆ 3 = 64°32', ∞ P̆ 2 : ∞ P̆ 2 = 86°53', P̆ ∞ : P̆ ∞ = 138°16').

Das *Citrobianil* (1) krystallisirt nach Schabus (2) monoklinometrisch, mit den Flächen 0 P . ∞ P . — P . + 2 P ∞ . — 2 P ∞, und mit dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,9764 : 0,6484 (Winkel der beiden ersteren Axen = 83°19'); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P : ∞ P = 66°16', — P : — P = 87°54'; 0 P : ∞ P = 93°39', 0 P : — P = 120°54', 0 P : + 2 P ∞ = 110°31', 0 P : — 2 P ∞ = 121°20'. Die Krystalle sind unvollkommen spaltbar parallel 0 P.

Wicke (3) hat das Vorkommen von Aconitsäure in dem (nach abgelaufener Blüthezeit gesammelten) Kraute von *Delphinium consolida* L. (Rittersporn) nachgewiesen. Aconitsäure.

Itaconsäure 2 HO, $C_{10}H_4O_6$ krystallisirt nach Schabus (4) rhombisch, mit den Flächen ∞ P . 0 P . P . ∞ P̆ ∞ (∞ P oder 0 P waltet vor) und dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 0,7808 : 0,4607 (P : P in den Endkanten 73°38' und 123°38', in den Seitenkanten 136°43'; ∞ P : ∞ P = 118°45'); die Krystalle sind spaltbar parallel ∞ P̆ ∞. Itaconsäure.

Die *Itaconanilsäure* (5) krystallisirt nach Schabus (6) monoklinometrisch, mit den Flächen ∞ P . (∞ P ∞) . (P ∞) . — 2 P, und mit dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,2793 : 0,5280 (Winkel der beiden ersteren Axen = 72°29'); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P : ∞ P = 126°28', (P ∞) : (P ∞) = 57°56'; — 2 P : (∞ P ∞) = 121°28'.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 470. — (2) In der S. 16 angef. Schrift, 156. — (3) Ann. Ch. Pharm. XC, 98. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 61. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1851, 399. — (6) In der S. 16 angef. Schrift, 158.

Aepfelsäure.

Dessaignes (1) fand die Angaben, dafs die verschiedenen Rheum-Arten reichlich Aepfelsäure enthalten, nicht bestätigt. 1 Liter Saft der Stengel von *Rheum raponticum* gab, nach Beseitigung der in Menge darin enthaltenen Oxalsäure durch Chlorcalcium in der Kälte, nur etwa 7 Grm. sauren äpfels. Kalk. Der Saft von *Rheum compactum* enthält fast nur Aepfelsäure; 1 Liter Saft gab 15 Grm. sauren äpfels. Kalk. Reichlich ist hingegen Aepfelsäure im Liebstöckel (*Ligusticum levisticum*) enthalten; wird die zur Blüthezeit gesammelte Pflanze zum Zweck der Gewinnung des ätherischen Oels mit Wasser destillirt, so läfst sich aus der im Destillationsgefäfs rückbleibenden Flüssigkeit durch essigs. Bleioxyd äpfels. Bleioxyd ausfällen, welches nur wenig gefärbt ist. In dem Decoct von *Tagetes erecta* fand Dessaignes etwa gleiche Mengen Aepfelsäure und Citronsäure.

Riegel (2) hatte aus dem blühenden Kraut von *Euphorbia cyparissias* eine als eigenthümlich betrachtete und als *Euphorbiasäure* bezeichnete Säure erhalten, von welcher L. Gmelin (3) vermuthete, dieselbe möge mit der Aepfelsäure übereinkommen. Dessaignes (4) konnte bei Wiederholung des von Riegel angegebenen Verfahrens keine der Euphorbiasäure entsprechende Säure erhalten; er fand in der *Euphorbia cyparissias* nur Citronsäure, Aepfelsäure und eine gefärbte Säure, welche Leim und die Kupfersalze fällt und durch Eisensalze geschwärzt wird.

Zuckersäure.

Saures zuckers. Kali, KO, HO, $C_{12}H_8O_{14}$, krystallisirt nach Schabus (5) rhombisch, in der prismatischen oder tafelförmigen Combination $\infty \bar{P} \infty \,.\, \infty P \,.\, \breve{P} \infty$, mit dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 2,2338 : 1,7631 (im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P$

(1) J. pharm. [3] XXV, 23. — (2) Jahrb. pr. Pharm. VI, 165; Berzelius' Jahresber. XXIV, 374. — (3) Handb. d. Chem., 4. Aufl., V, 387. — (4) J. pharm. [3] XXV, 25. — (5) In der S. 16 angef. Schrift, 56.

$= 103^{\circ}26'$, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 131^{\circ}46'$). Die Krystalle sind leicht spaltbar parallel 0 P.

Bei Versuchen, zuckers. Kalk mittelst Caseïns in Gährung zu bringen, fand Dessaignes (1), dafs ersteres Salz hierbei kaum verändert wird; Bildung von Bernsteinsäure war dabei nicht nachzuweisen.

Dessaignes (2) fand, dafs die durch Anrühren zerkleinerter Kalbsleber mit Wasser und Filtriren erhaltene Flüssigkeit mit kohlens. Kalk versetzt bei 25 bis 35° in lebhafte Gährung kommt, ohne dabei übelen Geruch anzunehmen; es bildet sich dabei, aus dem in der Leber enthaltenen Zucker (3), Milchsäure von der Art, wie die aus der Milch entstehende. Auch der Saft des efsbaren Boletus gab bei der Gährung mit kohlens. Kalk erhebliche Mengen milchs. Kalkes. Milchsäure.

Ueber die Darstellung des *milchs. Manganoxyduls* als pharmaceutischen Präparats hat C. Bertram (4) seine Erfahrungen mitgetheilt.

Die sehr kleinen Krystalle von *milchs. Zinkoxyd* ZnO, $C_6H_5O_5 + 3$ HO sind nach Schabus (5) wahrscheinlich rhombisch, mit den vorherrschenden Flächen $\infty \breve{P} \infty$. $\infty \bar{P} \infty$. $\breve{P} \infty$ ($\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ im basischen Hauptschnitt $= 32^{\circ}50'$). Auch die Krystalle des *milchs. Kupferoxyds* CuO, $C_6H_5O_5 + 2$ HO sind nach Schabus (6) wahrscheinlich rhombisch; die vorkommenden Flächen sind $\infty \breve{P} \infty$. ∞P . $2 \breve{P} 2$. $\bar{P} \infty$, das Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen 1 : 3,296 : 1,857 ($\infty P : \infty P = 58^{\circ}48'$; $2 \breve{P} 2 : 2 \breve{P} 2$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 130^{\circ}34'$); die Krystalle zeigen sich nur an Einem Ende ausgebildet, und hier fehlen meistens an der einen Seite des makrodiagonalen Hauptschnitts die Flächen der Pyramide (7).

(1) J. pharm. [3] XXV, 29. — (2) J. pharm. [3] XXV, 29. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 895 f.; f. 1850, 571; f. 1851, 597. — (4) Zeitschr. Pharm. 1854, 9. — (5) In der S. 16 angef. Schrift, 51. — (6) Daselbst, 52. — (7) Die Krystalle wurden früher (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 513) als monoklinometrisch beschrieben.

Milchsäure. A. Strecker (1) hat einige neue Verbindungen der Milchsäure untersucht; die von ihm erhaltenen Resultate sprechen dafür, dafs diese Säure als eine zweibasische zu betrachten ist, die indessen unter gewissen Umständen sich zu 2 Atomen einer einbasischen Säure spalten kann. — Theilt man eine wässerige Lösung von milchs. Kalk in zwei gleiche Theile, fällt aus dem einen den Kalk durch kohlens. Kali aus, mischt das Filtrat mit der andern Hälfte der Lösung von milchs. Kalk und dampft die klare Flüssigkeit im Wasserbad ein, so hinterbleibt eine syrupartige Masse, die bei fortgesetztem Erwärmen zu durchsichtigen körnigen Krystallen von *milchs. Kalk-Kali* wird. Letzteres Doppelsalz, durch rasches Abwaschen mit kaltem Wasser gereinigt, ist CaO, KO, $C_{12}H_{10}O_{10}$; es verliert bei 120° nicht an Gewicht, und schmilzt bei höherer Temperatur ohne Zersetzung zu einer beim Erkalten glasartig erstarrenden Flüssigkeit; es löst sich in der Kälte langsam, in der Wärme leicht in Wasser, und aus der Lösung scheidet sich milchs. Kalk aus. — In entsprechender Weise wurde *milchs. Kalk-Natron* dargestellt; dieses Doppelsalz krystallisirt beim Erkalten der concentrirten Lösung in farblosen harten Körnern CaO, NaO, $C_{12}H_{10}O_{10} + 2$ HO, welche bei 100° unter Verlust von Wasser undurchsichtig werden und in höherer Temperatur schmelzen. — Nach theilweisem Fällen einer Lösung von milchs. Zinkoxyd durch kohlens. Natron und Eindampfen des Filtrats im Wasserbad bleibt ein syrupartiger, beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrender Rückstand von *milchs. Zinkoxyd-Natron*, welches ausgeprefst, erst über Schwefelsäure und dann bei 120° (hier verlor es 9,0 pC. Wasser) getrocknet die Zusammensetzung ZnO, NaO, $C_{12}H_{10}O_{10}$ ergab; es löst sich leicht in Wasser, aber aus der mäfsig verdünnten Lösung krystallisirt milchs. Zink-

(1) Das chem. Labor. d. Univ. Christiania (1854) S. 47; Ann. Ch. Pharm. XCI, 352; J. pr. Chem. LXIV, 321; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 870; Chem. Gas. 1855, 32; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 288.

oxyd. — In entsprechender Weise wurde *milchs. Zinkoxyd-Kali* dargestellt, welches über Schwefelsäure getrocknet kein Krystallwasser enthält. — Wird 1 Theil trockenes milchs. Kalk-Kali mit 1,4 Th. ätherschwefels. Kali innig gemengt und in einer Retorte im Oelbad erhitzt, so findet bei etwa 150° Einwirkung statt, und *milchs. Aethyloxyd* geht zwischen 150 und 180° über, welches durch Verbinden mit Chlorcalcium (geschmolzenes Chlorcalcium löst sich in dem Destillat unter Erwärmung reichlich und bald bilden sich farblose Krystallkörner von der Zusammensetzung CaCl + 2 C_4H_5O, $C_{12}H_{10}O_{10}$) und Austreiben aus dieser Verbindung durch Erhitzen reiner erhalten werden kann. Das hierbei überdestillirende milchs. Aethyloxyd ist eine schwach riechende, neutrale, farblose Flüssigkeit von 1,08 spec. Gewicht, die keinen constanten Siedepunkt zeigt, aber gröfstentheils zwischen 150 und 160° überdestillirt; es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen; die wässerige Lösung reagirt sogleich sauer und nach kurzem Kochen derselben mit Zinkoxyd krystallisirt beim Erkalten milchs. Zinkoxyd. Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die Lösung des milchs. Aethyloxyds in wasserfreiem Alkohol bildet sich Lactamid. Für die Dampfdichte des milchs. Aethyloxyds fand Strecker, nach einem mit einer sehr kleinen Menge Substanz angestellten Versuche, 4,75; nach der Formel 2 C_4H_5O, $C_{12}H_{10}O_{10}$ berechnet sich für eine Condensation auf 8 Volume die Dampfdichte 4,08. Die ungewöhnliche Condensation, welche hiernach für das milchs. Aethyloxyd der Formel 2 C_4H_5O, $C_{12}H_{10}O_{10}$ entspräche, läfst Strecker diese Formel halbiren (der Formel C_4H_5O, $C_6H_5O_5$ entspräche die gewöhnliche Condensation auf 4 Volume), und er hält es für zulässig anzunehmen, dafs das milchs. Aethyloxyd 2 C_4H_5O, $C_{12}H_{10}O_{10}$ bei dem Erhitzen eine Spaltung in 2 Atome der Verbindung C_4H_5O, $C_6H_5O_5$ erleide.

Milchsäure.

Milchsäure. Strecker hat auch die Untersuchung der von ihm gemeinschaftlich mit Socoloff (1) entdeckten *Benzomilchsäure* (Benzoëmilchsäure) wieder aufgenommen. — Wird ein Gemenge von 10 Th. syrupdicker Milchsäure mit 14 Th. Benzoësäure in einer Retorte auf 150° erhitzt, so geht Wasser über und etwas Benzoësäure sublimirt; nach mehrstündigem Erhitzen auf 200° bleibt ein geschmolzener bräunlicher Rückstand, welcher bei dem Erkalten allmälig zu einem Haufwerk von Krystallen erstarrt, einem Gemenge von Benzoësäure und Benzomilchsäure. Bei dem Kochen dieses Gemenges mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge von wässerigem kohlens. Natron löst sich vorzugsweise die Benzomilchsäure; aus dieser Lösung, welcher sich die kleine Menge darin enthaltener Benzoësäure leicht durch Schütteln mit Aether entziehen läfst, scheiden sich auf Zusatz von Salzsäure farblose Krystalle von Benzomilchsäure ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser oder einer Mischung von Aether und Weingeist gereinigt werden. Die so dargestellte Benzomilchsäure bildet farblose tafelförmige oder speerförmige Krystalle, die sich etwas fettig anfühlen und im trockenen Zustande bei 112° schmelzen; die geschmolzene Säure bleibt nach dem Erkalten noch längere Zeit flüssig und erstarrt dann krystallinisch; sie sublimirt bei 100 bis 120° nicht, aber bei starkem Erhitzen siedet sie und scheint unverändert zu sublimiren. Sie löst sich in 400 Th. kalten Wassers, in weniger kochendem, leicht in Alkohol und in Aether. Für die lufttrockene Säure (sie verliert beim Erhitzen bis zum Schmelzen kein Wasser) wurde die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}O_8$ bestätigt. Sie bildet mit den meisten Metalloxyden in Wasser lösliche Salze; die neutralen Lösungen ihrer Salze werden durch essigs. Bleioxyd nicht gefällt; ihre Alkalisalze schlagen aus neutralen Eisenoxydlösungen das Eisenoxyd voll-

(1) Jahresber. f. 1851, 462.

ständig nieder. Das Natronsalz krystallisirt in farblosen Nadeln; das Barytsalz in glänzenden sechsseitigen Blättchen BaO, $C_{20}H_9O_7$ + 6 HO (das Wasser entweicht bei 100°); das Silbersalz scheidet sich aus einer Mischung von salpeters. Silberoxyd und benzomilchs. Ammoniak als flockiger Niederschlag aus, welcher aus der Lösung in siedendem Wasser in farblosen feinen Nadeln AgO, $C_{20}H_9O_7$ krystallisirt. Die Benzomilchsäure zerfällt bei dem Kochen mit reinem Wasser langsam, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure schneller zu Benzoësäure und Milchsäure. Ihre Entstehung läfst sich erklären gemäfs der Gleichung $C_{12}H_{12}O_{12} + 2\ C_{14}H_6O_4 = 2\ C_{20}H_{10}O_8 + 4\ HO$; sie läfst sich betrachten als Benzoësäure, in welcher 1 Atom Wasserstoff innerhalb des Radicals durch die Atomgruppe $C_6H_5O_4$ ersetzt ist.

Stenhouse (1) fand es bestätigt, dafs die in Bittermandelöl bei Zutritt der Luft, namentlich bei gleichzeitiger Einwirkung des Lichtes, sich bildenden krystallinischen Ausscheidungen Benzoësäure sind. Benzoësäure.

Die feinen Nadeln des *benzoës. Kalks* sind nach Schabus (2) wahrscheinlich rhombisch, mit den Flächen $\infty P \,.\, \infty \breve{P} \infty \,.\, \infty \bar{P} \infty \,.\, \bar{P} \infty$ und dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 3,390 : 2,125 ($\infty P : \infty \bar{P} \infty$ = 122°5′; $\bar{P} \infty : \infty \bar{P} \infty$ = 106°26′).

Wunder (3) stellte *wasserfreie Benzoësäure* $C_{28}H_{10}O_6$ dar durch Zusammenschütteln von 1 Aeq. Phosphorchlorid PCl_5 mit 6 Aeq. gut getrocknetem benzoës. Natron (wo starke Wärmeentwicklung und Schmelzen des Gemisches eintrat), Erwärmen des geschmolzenen Gemenges auf 130°, Behandeln der nach dem Erkalten erstarrten Masse mit kaltem Wasser, und Lösen des Rückstands in siedendem Alkohol, wo bei dem Erkalten der Lösung wasserfreie Ben-

(1) Phil. Mag. [4] VII, 26; Pharm. J. Trans. XIII, 424; Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 253; J. pr. Chem. LXII, 62. — (2) In der S. 16 angef. Schrift, 55. — (3) J. pr. Chem. LXI, 498.

Benzoësäure. zoësäure auskrystallisirte. Es entsteht hierbei zuerst Chlorbenzoyl (1), welches dann mit dem noch unzersetzten benzoës. Natron wasserfreie Benzoësäure bildet.

Kolbe (2) theilte die Resultate einiger von H. Strecker ausgeführter Versuche über das *Cyanbenzoyl* mit. Es schien ihm möglich, dafs dasselbe bei der Einwirkung von kochendem Kali sich ähnlich verhalte, wie das Cyanmethyl, welches hierbei Essigsäure liefert; aber es fand sich, dafs, wie schon Wöhler und Liebig angaben, hierbei nur Benzoësäure und Blausäure (nebst secundären Zersetzungsproducten der letzteren) entstehen. Strecker fand noch, dafs die durch Destillation gleicher Aequivalentgewichte Cyanquecksilber und Chlorbenzoyl erhaltene gelbliche Flüssigkeit nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Nach dem Waschen mit warmem Wasser, Erstarren, Auspressen und Trocknen über Schwefelsäure ergab dieses krystallisirte Cyanbenzoyl die Zusammensetzung $C_{16}H_5NO_2$. Es riecht stechend und die Augen angreifend, hält sich in verschlossenen Gefäfsen ohne Färbung unverändert, schmilzt bei 31° (bei langsamem Abkühlen nach dem Schmelzen läfst es sich in zollgrofsen Tafeln erhalten) und siedet zwischen 206 und 208°; selbst bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt es sich nicht bemerkbar.

List und Limpricht (3) haben die Verbindung untersucht, welche zuerst von Ettling (4) und von Stenhouse (5) durch Destillation von benzoës. Kupferoxyd dargestellt, gewöhnlich als *Benzoëoxyd* $C_{14}H_5O_3$ bezeichnet, von Gerhardt (6), welcher sie auch auf andere Weise darstellte, aber als *Benzoyl* $C_{28}H_{10}O_4$ betrachtet worden

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 442 f. — (2) Ann. Ch. Pharm. XC, 62; J. pr. Chem. LXII, 309; Pharm. Centr. 1854, 565. — (3) Ann. Ch. Pharm. XC, 190; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 609; J. pr. Chem. LXII, 208; Chem. Gaz. 1854, 421; Arch. ph. nat. XXVII, 60; Instit. 1854, 318. — (4) Ann. Ch. Pharm. LIII, 77. — (5) Ann. Ch. Pharm. LIII, 91. — (6) Jahresber. f. 1852, 457.

war. — Trockenes benzoës. Kupferoxyd, in Glasretorten Benzoësäure. über freiem Feuer erhitzt so lange Entwicklung von Dämpfen wahrnehmbar war, gab ein Destillat von butterartiger Consistenz; dieses wurde mit Wasser übergossen, mit kohlens. Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, und in einem Destillationsapparat erhitzt, so lange mit dem Wasser noch Oeltropfen (fast reines Benzol) übergingen; der Rückstand wurde nach dem Digeriren mit Wasser filtrirt (das Filtrat enthielt nur benzoës. Natron) und das ungelöst Gebliebene in heifsem Weingeist gelöst, aus welcher Lösung beim Erkalten das s. g. Benzoëoxyd auskrystallisirte, das durch Erhitzen mit wenig Weingeist und Umkrystallisiren des Ungelösten aus heifsem Weingeist von bräunenden ölartigen Substanzen (1) befreit und in weifsen Krystallen erhalten wurde. Diese Verbindung krystallisirt nach Dauber's Bestimmung in monoklinometrischen Krystallen, $\infty P . 0P$ (die basische Endfläche ist auf die stumpferen Prismakanten aufgesetzt; $\infty P : \infty P = 100^{\circ}48'$, $0P : \infty P = 98^{\circ}30'$); sie löst sich wenig in kaltem Weingeist, leicht in heifsem Weingeist, nicht in Wasser; sie riecht an Geranien erinnernd; sie schmilzt bei 66° und sublimirt in höherer Temperatur unverändert. List und Limpricht stellen nach ihren Analysen, mit welchen auch einige der früheren

(1) Aufser benzoës. Phenyloxyd (S. 512), Benzol, Benzoësäure und einigen nicht näher untersuchten gasförmigen Producten bilden sich bei der Destillation des benzoës. Kupferoxyds noch zwei, in dem den Krystallen des benzoës. Phenyloxyds anhaftenden Oel enthaltene Flüssigkeiten, die durch oft wiederholte fractionirte Destillation getrennt werden können. Die eine, bei 200° übergehende ist Phenol; die andere, bei 260° übergehende, ist ein farbloses, an Geranien erinnernd riechendes, in Wasser unlösliches, in Weingeist schwerlösliches, in Aether leichtlösliches Oel von der Zusammensetzung $C_{22}H_{9}O_{2}$ oder $C_{22}H_{10}O_{2}$, welches durch weingeistiges Kali nicht verändert wird, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure aber einen beim Erkalten sich ausscheidenden, in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirenden, bei 69° schmelzenden und unverändert sublimirbaren, mit dem Naphtalin isomeren Körper und Carbolschwefelsäure giebt.

Benzoësäure. Forscher übereinstimmen, für diese Verbindung die Formel $C_{26}H_{10}O_4$ auf, und stützen sich dabei noch darauf, dafs diese Verbindung sich zu Phenol und Benzoësäure zerlegen läfst und als *benzoës. Phenyloxyd* $C_{14}H_5O_3$, $C_{12}H_5O$ zu bezeichnen sei (1). — Die Verbindung wird selbst bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Kalilauge nicht zerlegt, aber bei längerem Erhitzen der Verbindung mit concentrirter Kalilösung in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 150 bis 170° tritt vollständige Auflösung ein, und aus der Flüssigkeit (beim Oeffnen der Röhre entweicht kein Gas) scheidet sich auf Zusatz von Schwefelsäure Benzoësäure und Phenol (Carbolsäure) $C_{12}H_6O_2$ aus; durch weingeistige Kalilösung wird die Verbindung schon in der Kälte gelöst, und nach dem Abdestilliren des Weingeists giebt der Rückstand mit Schwefelsäure übersättigt Benzoësäure und Phenol. Wird eine weingeistige Lösung des benzoës. Phenyloxyds mit Ammoniak in einem verschlossenen Rohre auf 150° erhitzt (wenn man nur kocht, tritt keine Zersetzung ein), so scheiden sich nachher beim Verdunsten der Lösung Phenol und Krystalle von Benzamid aus; beim Erhitzen des benzoës. Phenyloxyds in einem Strome trockenen Ammoniakgases bildet sich ein Sublimat von Benzamid und Phenol geht über. — Concentrirte Phosphorsäure oder Oxalsäure zersetzt das benzoës. Phenyloxyd beim Erhitzen nicht; in Schwefelsäurehydrat löst sich hingegen dasselbe leicht unter

(1) Mit dieser Verbindung als identisch betrachten List und Limpricht die von Laurent und Gerhardt durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Phenol erhaltene und als *Benzophenid* bezeichnete Verbindung (Jahresber. f. 1849, 368). Vgl. auch Williamson's Mittheilungen über Phenylverbindungen in diesem Jahresbericht. — Als eine vortheilhafte Darstellungsweise des benzoës. Phenyloxyds bezeichnen List und Limpricht das Verfahren, nach welchem Gerhardt aus wasserfreier Benzoësäure-Salicylsäure die von ihm damals als Benzoyl betrachtete Verbindung erhielt (Jahresber. f. 1852, 457). Bei Destillation eines Gemenges von benzoës. Natron und carbolschwefels. Kalk entstand kein benzoës. Phenyloxyd.

Bildung von Benzoësäure und Carbolschwefelsäure. — Benzoësäure.
Phosphorchlorid läfst sich vom benzoës. Phenyloxyd unverändert abdestilliren. — Flüssiges Brom wirkt auf benzoës. Phenyloxyd unter Freiwerden von Wärme und Entwicklung von Bromwasserstoff ein; wird, wenn nach Zusatz neuer Mengen Brom selbst beim Erwärmen kein Gas mehr entwickelt wird, die (nach dem Erkalten feste) Masse in heifsem Alkohol gelöst, so scheiden sich beim Abkühlen der Lösung lange weifse, in Aether und heifsem Weingeist leichtlösliche, in Wasser unlösliche, unter 100° schmelzende und anscheinend unzersetzt sublimirende Nadeln aus, welche List und Limpricht als Gemenge von $C_{14}H_5O_3$, $C_{12}H_4BrO$ und $C_{14}H_5O_3$, $C_{12}H_3Br_2O$ betrachten, und die durch weingeistiges Kali unter Bildung von Benzoësäure und Bromphenol $C_{12}H_5BrO_2$ und $C_{12}H_4Br_2O_2$ zersetzt werden; in der Mutterlauge bleibt eine geringe Menge eines ölförmigen, aus der ätherischen Lösung in kleinen weifsen Krystallen sich abscheidenden Körpers, vielleicht $C_{14}H_5O_3$, $C_{12}H_2Br_3O$. Entsprechend betrachten List und Limpricht das von Stenhouse durch Einwirkung von Chlor auf das benzoës. Phenyloxyd erhaltene krystallinische Product als ein Gemenge von zwei Substitutionsproducten $C_{14}H_5O_3$, $C_{12}H_4ClO$ und $C_{14}H_5O_3$, $C_{12}H_3Cl_2O$. — Benzoës. Phenyloxyd, gepulvert in kleinen Portionen in eine möglichst kalt gehaltene Mischung von 1 Th. Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure eingetragen, löst sich anfangs ohne Entwicklung rother Dämpfe; später bilden sich kleine gelbliche Krystalle und mehr von dieser Substanz scheidet sich beim langsamen Eingiefsen der von den Krystallen getrennten Flüssigkeit in eiskaltes Wasser als gelblicher Niederschlag aus. Die so erhaltene Verbindung ist nach dem Abwaschen mit Wasser und dann mit Weingeist weifs, unlöslich in kaltem Wasser und Weingeist, wenig löslich in kochendem Alkohol und Aether; sie schmilzt bei 150° und erstarrt zu einer amorphen, beim Erwärmen oder Berühren mit einem scharfen Gegenstand krystallinisch werdenden Masse. Ihre Zu-

Benzoësäure. sammensetzung ist $C_{14}H_4(NO_4)O_3$, $C_{12}H_3(NO_4)_2O$; aus der Lösung in warmem weingeistigem Kali krystallisirt beim Erkalten dinitrocarbols. Kali, bei 100° getrocknet KO, $C_{12}H_3(NO_4)_2O$, in goldgelben Nadeln, und nitrobenzoës. Kali bleibt gelöst. Versuche über die Einwirkung von Schwefelammonium auf die Verbindung $C_{14}H_4(NO_4)O_3$, $C_{12}H_3(NO_4)_2O$ ergaben keine bestimmten Resultate. — Durch Eintragen der Verbindung $C_{14}H_5O_3$, $C_{12}H_3Br_2O$ in eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure wurde eine harzartige Ausscheidung erhalten, welche aus heifsem Weingeist umkrystallisirt die Verbindung $C_{14}H_4(NO_4)O_3$, $C_{12}H_3Br_2O$ in kleinen warzenförmig vereinigten, zwischen 90 und 100° schmelzenden Nadeln gab, die durch weingeistige Kalilösung unter Bildung von Nitrobenzoësäure und Dibromphenol zersetzt werden (1).

List und Limpricht besprechen noch eine Reihe anderer Verbindungen, namentlich aldehydartige, für welche sie glauben, dafs die bisher angenommenen Formeln zu verdoppeln seien, und dafs man sie als den zusammengesetzten Aetherarten entsprechende Verbindungen zu betrachten habe; so z. B. Bittermandelöl, Cuminol u. a.

Benzaminsäure. Gerland (2) hat, im Anschlufs an seine früheren Mittheilungen (3), weitere Untersuchungen über die Benzaminsäure veröffentlicht. — Für die Bereitung der Nitrobenzoësäure, die als Ausgangspunkt zur Darstellung der Benzaminsäure dient, fand es Gerland vortheilhaft, die Benzoësäure mit dem doppelten Gewicht Salpeter zusammen zu reiben und dann ein diesem gleiches Gewicht englischer Schwefelsäure unter Umrühren zuzusetzen, wo die Einwirkung unter Erwärmung statt findet, dann die fest-

(1) List und Limpricht erwähnen noch, dafs benzoës. Aethyloxyd durch Einwirkung einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure zu nitrobenzoës. Aethyloxyd wird. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCI, 185; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 372; Pharm. Centr. 1854, 828; Ann. ch. phys. [3] XLII, 495. — (3) Jahresber. f. 1853, 456.

gewordene Masse in einer Schale bis zum Erweichen zu erhitzen (um vollständiger Einwirkung sicher zu sein), und nachher durch Krystallisiren aus Wasser die Nitrobenzoësäure von dem sauren schwefels. Kali zu trennen. Für die Umwandlung der Nitrobenzoësäure in Benzaminsäure räth er, erstere in einem Ueberschufs von verdünntem wässerigem Ammoniak zu lösen, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu sättigen und unter fortwährendem Einleiten dieses Gases bei möglichstem Luftabschlufs zu kochen bis das Schwefelwasserstoffgas nicht mehr absorbirt wird, nun die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Schwefel abzugiefsen, rasch einzudampfen und mit Essigsäure zu versetzen, wo sich die Benzaminsäure beim Erkalten fast vollständig und farblos ausscheidet, die man dann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhält. Die Lösungen der Schwefelalkalien bewirken die Zersetzung der Nitrobenzoësäure wie Schwefelammonium. Die so dargestellte Benzaminsäure unterscheidet sich von der durch Zersetzung der Nitrobenzoësäure in alkoholischer Lösung erhaltenen dadurch, dafs erstere aus der Lösung in siedendem Wasser sich in harten krystallinischen Massen oder bei langsamem Erkalten in schönen durchsichtigen Krystallen, wie sie Chancel der Carbanilsäure (vgl. Jahresber. f. 1853, 458) zuschreibt, abscheidet; diese werden an der Luft bald trübe und zerfallen dann leicht ohne Gewichtsänderung. Aus ihrer alkoholischen Lösung erhält man wieder die amorphe Benzaminsäure, die in krystallinische übergeführt werden kann, wenn ihre Lösung oder die Lösung eines ihrer Salze einige Zeit auf einer Temperatur erhalten wird, die den Kochpunkt des Wassers um einige Grade übersteigt. Die von Gerland schon bei seinen früheren Untersuchungen dargelegte Identität von Zinin's Benzaminsäure und Chancel's Carbanilsäure findet sich hierdurch bestätigt; die Benzaminsäure ist eine dimorphe Substanz. Benzaminsäure.

Gerland hatte (1) als Product der Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzaminsäure einen rothen harz-

(1) Jahresber. f. 1853, 457.

Benzaminsäure.

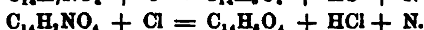
artigen Körper beschrieben. Diesen erhält man in gröfserer Menge durch Behandlung einer kalten verdünnten wässerigen Lösung von Benzaminsäure mit salpetriger Säure, so lange die Masse der Flocken zunimmt; aus reiner Benzaminsäure scheidet er sich nur wenig gefärbt, doch stets mit einem Stich ins Röthliche aus; er liefs sich nicht von constanter Zusammensetzung erhalten. Bei fortdauernder Einwirkung von salpetriger Säure wird dieser Körper weiter zersetzt; aus dem Wasser, in welchem er suspendirt ist, entwickelt sich wieder Stickgas ohne Beimischung von Kohlensäure, und zuletzt entsteht eine klare rothe Lösung (letztere wird am schnellsten bei Einwirkung salpetriger Säure auf eine heifse concentrirte Lösung von Benzaminsäure erhalten). Beim Erkalten krystallisirt eine gefärbte Substanz aus, die durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Anwendung von Blutkohle leicht rein erhalten wird. Die neue Verbindung, von Gerland als *Oxybenzoësäure* bezeichnet, ist gereinigt farblos oder schwach gelblich; sie scheidet sich aus ihren heifsen Lösungen in Wasser oder in Alkohol als krystallinisches Pulver ab; an der Luft ist sie unveränderlich und bei 100° verliert sie Nichts an Gewicht; sie treibt die Kohlensäure aus und neutralisirt die Alkalien; langsam erhitzt schmilzt sie und destillirt sie unverändert; beim Verdampfen der wässerigen Lösung verflüchtigt sie sich mit den Wasserdämpfen. Ihre Zusammensetzung ist $C_{14}H_6O_6$; sie ist isomer mit der Salicylsäure und entsteht ebenso aus der Benzaminsäure ($C_{14}H_7NO_4 + NO_3 = C_{14}H_6O_6 + HO + 2\,N$), wie die Salicylsäure aus der mit der Benzaminsäure isomeren Anthranilsäure (vgl. Jahresber. f. 1852, 493). Die Oxybenzoësäure unterscheidet sich dadurch von der Salicylsäure, dafs erstere nicht in deutlichen Krystallen zu erhalten ist, mit Eisenchlorid die für die Salicylsäure characteristische Reaction nicht giebt, und sich auch gegen concentrirte Salpetersäure anders verhält (vgl. unten). Die Oxybenzoësäure reagirt in ihren Lösungen stark sauer; sie giebt mit

den Alkalien leicht lösliche, schwierig krystallisirbare Salze, mit den alkalischen Erden schwerer lösliche, in Nadeln krystallisirende Salze, mit den Oxyden schwerer Metalle in Wasser und in Alkohol unlösliche Salze (das Bleisalz ist farblos und hat die Zusammensetzung PbO, $C_{14}H_5O_5$). Bei raschem Erhitzen zerfällt sie theilweise, beim Erhitzen mit überschüssigem Kalkhydrat vollständig zu Phenol und Kohlensäure ($C_{14}H_6O_6 = C_{12}H_6O_2 + 2\ CO_2$). Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Oxybenzoësäure ein, unter Entweichen von salpetriger Säure und Bildung von *Nitrooxybenzoësäure*, die beim Abdampfen der Flüssigkeit im Wasserbad als gelbe Masse zurückbleibt und durch Umkrystallisiren der letzteren aus heifsem Wasser in schönen rhombischen Krystallen, bei 100° getrocknet $C_{14}H_5(NO_4)O_6$, erhalten werden kann. Die Nitrooxybenzoësäure schmeckt widrig bitter, färbt auch in verdünnter Lösung stark gelb, treibt die Kohlensäure aus, und bildet mit Basen theilweise krystallisirende Salze (das Kalisalz ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser und krystallisirt in goldgelben Nadeln oder Prismen KO, $C_{14}H_4(NO_4)O_5$). Schwefelammonium wirkt auf Nitrooxybenzoësäure unter Abscheidung von Schwefel, vielleicht unter Bildung einer Aminsäure, ein. Durch Einwirkung stärkerer Salpetersäure auf Oxybenzoësäure bilden sich Substitutionsproducte, die 2 oder 3 Aeq. H durch 2 oder 3 Aeq. NO_4 substituirt enthalten; diese verpuffen beim Erhitzen sehr heftig.

Benzaminsäure.

Wird Benzaminsäure in vielem Wasser gelöst mit Manganhyperoxyd anhaltend gekocht, so tritt unter Entwicklung von Stickgas nebst Spuren von Kohlensäure und intensiv rother Färbung langsam Zersetzung ein; es wird hierbei Benzoësäure gebildet. Dieselbe Umwandlung der Benzaminsäure zu Benzoësäure wird bewirkt durch übermangans. Kali, und auch durch Einwirkung von Chlorgas auf eine heifse Lösung von Benzaminsäure :


$C_{14}H_7NO_4 + O = C_{14}H_6O_4 + HO + N$


$C_{14}H_7NO_4 + Cl = C_{14}H_6O_4 + HCl + N.$

Eine Mischung von chroms. Kali und Schwefelsäure wirkt energischer ein, und in dem entweichenden Gas ist viel Kohlensäure enthalten.

Benzonitryl. Bingley (1) hat einige Versuche über die Einwirkung des Kaliums auf Benzonitryl $C_{14}H_5N$ angestellt, in der Absicht, das darin anzunehmende Phenyl $C_{12}H_5$ auszuscheiden. Benzonitryl färbt sich mit Kalium in Berührung carmoisinroth; wird es in einer zugeschmolzenen Röhre mit einer äquivalenten Menge Kalium auf 240° erhitzt, so bilden sich nadelförmige, noch nicht näher untersuchte Krystalle, und der Inhalt der Röhre giebt dann an Wasser Cyankalium ab.

Toluylsäure: Nitrotoluylsäure. Nach einer sehr kurzen Anzeige über Untersuchungen, welche von Noad (2) über einige Zersetzungsproducte der Nitrotoluylsäure (3) ausgeführt wurden, hat derselbe daraus *Nitrotoluylamid* $C_{16}H_6(NO_4)(NH_2)O_4$ dargestellt, und durch Einwirkung von Schwefelammonium auf eine wässerige Lösung dieser Verbindung eine krystallinische Substanz $C_{16}H_{10}N_2O_2$ erhalten, die er als *Toluyl-Harnstoff* bezeichnet; letztere gebe durch Einwirkung von siedender Kalilösung eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_{16}H_9NO_4$.

Anissäure: Anisaminsäure. Zinin (4) untersuchte die Einwirkung des Schwefelammoniums auf die Nitranissäure $C_{16}H_7(NO_4)O_6$. Wird 1 Th. dieser letztern mit 8 Th. Weingeist von etwa 90 pC., der vorher mit Ammoniak gesättigt worden, übergossen, das Gemenge mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann ruhig stehen gelassen, so ist nach 12 Stunden Alles zu einer gelben Flüssigkeit gelöst. Beim Kochen derselben entweicht Schwefelammonium und Schwefel scheidet sich aus.

(1) Chem. Gaz. 1854, 329; Pharm. Centr. 1854, 767; J. pr. Chem. LXIII, 320. — (2) Phil. Mag. [4] VII, 142; Instit. 1854, 154. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 716. — (4) Petersb. Acad. Bull. XII, 286; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 353; Ann. Ch. Pharm. XCII, 327.

Nach der Entfernung des Weingeists durch Eindampfen unter öfterem Zusatz von Wasser und Abfiltriren des sich abscheidenden Schwefels erhält man eine wässerige Lösung von anisamins. Ammoniak, aus welcher die Anisaminsäure auf Zusatz von Essigsäure sich in braunen langen nadelförmigen Krystallen ausscheidet; farblos wird dieselbe durch Behandeln der wässerigen Lösung mit Thierkohle erhalten. Die Anisaminsäure $C_{16}H_9NO_6 = C_{16}H_7(NH_2)O_6$ entsteht aus der Nitranissäure in ganz entsprechender Weise wie die Benzaminsäure aus der Nitrobenzoësäure. Sie löst sich in dem 800fachen Gewicht siedenden Wassers, und krystallisirt beim Abkühlen in zolllangen dünnen vierseitigen glänzenden Prismen; die kalte wässerige Lösung reagirt deutlich sauer und schmeckt süfslich-sauer und unangenehm. Sie löst sich wenig in Aether, leicht in heifsem Weingeist und krystallisirt beim Erkalten letzterer Lösung in kürzeren aber dickeren Prismen mit zuspitzenden octaëdrischen Flächen. Sie bleibt bis 140° unverändert; sie schmilzt bei 180° zu einer farblosen oder schwach-gelblichen, beim Abkühlen krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Auf Platinblech vorsichtig erhitzt verflüchtigt sie sich unter Bildung vieler weifser, schwach riechender Dämpfe; in einem Destillationsgefäfs sehr allmälig erhitzt giebt sie ein farbloses, leicht erstarrendes, von Anisaminsäure verschiedenes Destillat und einen geringen Rückstand von Kohle. Aus kochender Essigsäure und ziemlich starker Salzsäure krystallisirt sie unverändert; in heifser verdünnter Salpetersäure löst sie sich anfangs ohne Veränderung, aber nach längerem Kochen röthet sich die Lösung und scheidet dann beim Erkalten ein Gemenge von braunen Flocken und einem fast weifsen pulverförmigen Körper ab. — Die wässerige Anisaminsäure fällt Kalkwasser, Barytwasser und Silberlösung nicht. Ihr Ammoniaksalz ist leichtlöslich; bei freiwilligem Verdunsten concentrirter Lösungen krystallisirt es in quadratischen Tafeln; wird seine Lösung durch Kochen stark eingedampft, so scheidet sich beim Erkalten etwas freie Säure aus. Es

Anisaminsäure.

giebt mit Silberlösung einen käsigen weifsen, in Wasser unlöslichen, in Ammoniak und in Säuren leichtlöslichen Niederschlag, der beim Kochen mit der überstehenden Flüssigkeit sich bräunt, aber bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet dann im Dunkeln ohne Veränderung bis 120° erhitzt werden kann und so getrocknet die Zusammensetzung $C_{16}H_8AgNO_6$ ergab. Wässerige Anisaminsäure giebt mit schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak einen geringen hellblauen flockigen Niederschlag, welcher beim Kochen zimmtfarbig und pulverförmig wird. Anisamins. Ammoniak giebt mit Cadmium- und Bleisalzen weifse pulverförmige Niederschläge.

Salicylige Säure.

Nach den Versuchen von Wicke (1) ist salicylige Säure in den Wurzeln und den Stengeln von *Crepis foetida* enthalten.

Salicylsäure: davon sich ableitende Verbindungen.

Die Aetherarten der Salicylsäure zeigen bekanntlich die merkwürdige Eigenschaft, sich wie Säuren zu verhalten, so dafs noch 1 At. Wasserstoff in ihnen durch Metall ersetzbar ist; bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf sie wird, im Gegensatz zu dem Verhalten der übrigen Aetherarten, nicht in dem darin enthaltenen Alkoholradical Wasserstoff durch Chlor oder Brom ersetzt, sondern in der Säure, so dafs die Aetherarten der Chlorsalicylsäure oder Bromsalicylsäure entstehen. Gerhardt (2) stellte zur Erklärung dieses Verhaltens die Ansicht auf, die Aetherarten der Salicylsäure seien nicht zu betrachten als Wasser H_2O_2, in welchem 1 At. Wasserstoff durch eine sauerstoffhaltige Atomgruppe und das andere durch ein Alkoholradical ersetzt sei, sondern als Wasser H_2O_2, in welchem nur 1 At. Wasserstoff ersetzt sei durch die in der Salicylsäure anzunehmende sauerstoffhaltige Atomgruppe $C_{14}H_5O_4$

(1) Ann. Ch. Pharm. XCI, 374; J. pr. Chem. LXIV, 54; Pharm. Centr. 1854, 912. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 32; Instit. 1854, 13; Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 360; J. pr. Chem. LXI, 89; Pharm. Centr. 1854, 129; Chem. Soc. Qu. J. VII, 60.

(Salicyl), in welcher letzeren bereits 1 At. Wasserstoff durch 1 At. eines Alkoholradicals vertreten wäre (also durch Methylsalicyl $C_{14}H_4(C_2H_3)O_4$, durch Aethylsalicyl $C_{14}H_4(C_4H_5)O_4$ u. s. f.). Das s. g. salicyls. Methyl wäre hiernach $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(C_2H_3)O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, seine Kaliverbindung $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(C_2H_3)O_4\\K\end{matrix}\right\}O_2$. Zur Bestätigung dieser Ansicht fand Gerhardt, dafs sich der basische Wasserstoff in der ersteren oder das Kalium in der letzteren Verbindung wirklich noch vertreten, namentlich durch eine sauerstoffhaltige Atomgruppe ersetzen läfst, wo folgende gut krystallisirbare Verbindungen entstehen. *Benzoës. Methylsalicyl* entsteht durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf s. g. salicyls. Methyl (gereinigtes Gaultheriaöl) in der Wärme; es krystallisirt in schönen rhombischen Prismen und ist $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(C_2H_3)O_4\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$. *Benzoës. Aethylsalicyl* $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(C_4H_5)O_4\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$ wird in derselben Weise bei Anwendung des s. g. salicyls. Aethyls erhalten. *Cumins. Methylsalicyl* $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(C_2H_3)O_4\\C_{20}H_{11}O_2\end{matrix}\right\}O_2$ krystallisirt aus der Lösung in siedendem Weingeist in glänzenden rhombischen Blättchen. *Bernsteins. Methylsalicyl* entsteht bei Anwendung von Chlorsuccinyl (1); es scheidet sich aus der erkaltenden alkoholischen Lösung in dicken, aus leicht trennbaren Fasern zusammengesetzten rectangulären Blättern ab, und seine Constitution wäre, der zweibasischen Natur der Bernsteinsäure entsprechend, auszudrücken durch $\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(C_2H_3)O_4\\C_{14}H_4(C_2H_3)O_4\end{matrix}\right\}O_2\\ \left.C_8H_4O_4\right\}O_2\end{matrix}\right.$. Bei Versuchen, die Chlorverbindung des Methylsalicyls durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Gaultheriaöl darzustellen, zeigte sich heftige Einwirkung und Zersetzung des Methylsalicyls; es bildete

Salicylsäure: davon sich ableitende Verbindungen.

(1) Jahresber. f. 1853, 394.

Salicylsäure: davon sich ableitende Verbindungen.

sich Chlormethyl und *Chlorsalicyl* $C_{14}H_5O_4 . Cl$ (letzteres ist nicht zu verwechseln mit der durch Piria als Salicylchlorür bezeichneten Verbindung, die nach Gerhardt's Ansicht $C_{14}H_4ClO_4 . H$ ist). Das Chlorsalicyl ist eine rauchende Flüssigkeit, welche durch Wasser zu Salzsäure und Salicylsäure zersetzt wird, und mit den Alkoholarten die Verbindungen giebt, welche man gewöhnlich als Aetherarten der Salicylsäure bezeichnet, die aber auch Salicylsäure sind, in welcher nicht das durch Metalle vertretbare (basische) Wasserstoffatom, sondern 1 Atom Wasserstoff innerhalb des sauerstoffhaltigen Radicals durch 1 Atom eines Alkoholradicals vertreten ist.

In der letzteren Richtung hat Drion (1) diese Versuche weiter fortgeführt, und namentlich das s. g. *salicyls. Amyl* dargestellt, dessen Bereitung nach den früher zur Erlangung der Aetherarten organischer Säuren angewendeten Methoden nicht gelungen war. Es bildet sich bei Einwirkung von Chlorsalicyl auf Amylalkohol; doch darf man nur kleine Quantitäten beider Substanzen auf einmal auf einander einwirken lassen, weil sonst die Einwirkung zu heftig ist und der gröfsere Theil des salicyls. Amyls zersetzt wird (unter den Zersetzungsproducten findet sich viel Phenol). Das salicyls. Amyl $\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(C_{10}H_{11})O_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, gröfserem spec. Gew. als Wasser, angenehmem Geruch; es kocht bei 270°; mit kalter concentrirter Kalilösung behandelt wird es zu einer festen Masse $\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(C_{10}H_{11})O_4 \\ K \end{matrix}\right\} O_2$, bei Behandlung mit einer sehr concentrirten siedenden Kalilösung wird es unter Entweichen von Amylalkohol zu salicyls. Kali. Mit Chlorbenzoyl behandelt giebt es *benzoës. Amylsalicyl*

(1) Compt. rend. XXXIX, 122; Instit. 1854, 255; Ann. Ch. Pharm. XCII, 313; J. pr. Chem. LXII, 478; Pharm. Centr. 1854, 579.

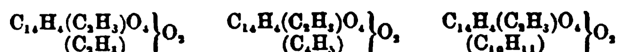
Salicylsäure: davon sich ableitende Verbindungen.

$\left.\begin{matrix}C_{14}H_4(C_{10}H_{11})O_4\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$, welches lange Zeit zähe bleibt und nur schwierig erhärtet. — Drion stellte auch das dem bernsteins. Methylsalicyl (S. 421) entsprechende *bernsteins. Aethylsalicyl* durch Einwirkung von Chlorsuccinyl auf s. g. salicyls. Aethyl dar; es krystallisirt in langen Nadeln, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht löslich in siedendem Alkohol; es zersetzt sich nicht bei dem Kochen mit concentrirtem wässerigem Kali. — Das *Chlorsalicyl* bereitete Drion nach Gerhardt's Verfahren (S. 421 f.) durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Gaultheriaöl; es bilden sich dabei nur Spuren von Phosphoroxychlorid, aber viel Chlorwasserstoff und Chlormethyl. Das Chlorsalicyl kann ohne Veränderung bis auf 200° erhitzt werden, läfst sich aber (selbst bei vermindertem Luftdruck) nicht ohne Zersetzung destilliren (1). Bei der Destillation geht eine rauchende Flüssigkeit über, ein Gemenge von Chlorsalicyl und Chlor-Chlorobenzoyl ($C_{14}H_4ClO_2 . Cl$), welche mit Wasser behandelt Salicylsäure und Chlorbenzoësäure giebt; bei der Rectification des Gemenges ist das über 250° Uebergehende fast reines Chlor-Chlorobenzoyl. Wird das Gemenge von Chlorsalicyl und Chlor-Chlorobenzoyl mit kohlens. Ammoniak behandelt, so entsteht unter lebhafter Einwirkung einerseits salicyls. Ammoniak nebst anderen in Wasser löslichen Producten, andererseits unlösliches *Chlorbenzamid*, welches aus seiner Lösung in Alkohol oder in Ammoniak in perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirt.

Cahours (2) schliefst sich der von Gerhardt über die Constitution der s. g. Aetherarten der Salicylsäure auf-

(1) Vgl. Chiozza's Untersuchungen über die Zersetzung des aus Phosphorsuperchlorid und Salicylsäure sich bildenden Products bei der Destillation und die Bildung von Chlorbenzoësäure bei Einwirkung von Wasser auf das Destillat im Jahresber. f. 1852, 493 f. — (2) Compt. rend. XXXIX, 256; Ann. Ch. Pharm. XCII, 315; J. pr. Chem. LXIII, 67; Pharm. Centr. 1854, 658.

gestellten Ansicht (S. 420f.) an, und fand im Einklang mit derselben, dafs das nach ihr in diesen Aetherarten noch enthaltene basische Atom Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt werden kann. Durch Einwirkung von Jodmethyl, Jodäthyl und Jodamyl auf die aus s. g. salicyls. Methyl und Kali entstehende Verbindung in zugeschmolzenen Röhren erhielt er solche neutrale Verbindungen von der Zusammensetzung



deren erste bei 248°, die zweite bei 262°, die dritte über 300° siedet, und welche mit wässerigem Kali salicyls. Salze liefern, mit Chlor, mit Brom und mit rauchender Salpetersäure bestimmte krystallisirbare Verbindungen ergeben. Aus der Verbindung von s. g. salicyls. Aethyl mit Kali erhielt er in gleicher Weise entsprechende Verbindungen. — Das eigentliche, den Aetherarten anderer Säuren entsprechende salicyls. Methyl, salicyls. Aethyl u. s. w. wäre somit noch nicht bekannt.

Pyromekonsäure. Jodpyromekonsäure.

Im Anschlufs an seine Untersuchungen über die von der Pyromekonsäure durch die Substitution von Brom an die Stelle von Wasserstoff sich ableitende Brompyromekonsäure (1) suchte J. Brown (2) auch die *Jodpyromekonsäure* darzustellen. Pyromekonsäure bleibt indefs bei dem Digeriren mit Jodtinctur unverändert, nach Brown's Betrachtungsweise defshalb, weil das Jod, obgleich fähig ein ausgetretenes Wasserstoffatom zu ersetzen, doch nicht hinlängliche Affinität zum Wasserstoff hat, um ihn als Jodwasserstoff austreten zu lassen. Er versuchte deshalb die Bildung von Jodpyromekonsäure mittelst einer Verbindung von Jod und einem mit gröfserer Affinität zum Wasserstoff begabten Körper, und sie gelang ihm bei Anwendung von

(1) Jahresber. f. 1852, 492. — (2) Edinb. R. Soc. Transactions XXI, part 1, 49; Phil. Mag. [4] VIII, 201; Ann. Ch. Pharm. XCII, 321; J. pr. Chem. LXIII, 370; Pharm. Centr. 1854, 797.

Bromjod (dargestellt durch Schütteln von Bromwasser mit überschüssigem Jod und Abgiefsen der röthlich-braunen Flüssigkeit) und von Chlorjod (dargestellt durch Zuleiten von Chlorgas zu in wenig Wasser fein vertheiltem Jod, bis noch etwas von dem letztern ungelöst war, unter Abkühlung der sich erwärmenden Flüssigkeit). Bei Mischung einer frisch bereiteten Lösung von Chlorjod (von welchem kein Ueberschufs zugegen sein darf) mit einer kalt gesättigten Lösung von Pyromekonsäure tritt augenblicklich Entfärbung ein und Jodpyromekonsäure scheidet sich in dünnen Blättchen ab ($C_{10}H_4O_6 + JCl = C_{10}H_3JO_6 + HCl$). Letztere wird durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol rein erhalten, wo sie glänzende farblose Plättchen von der Zusammensetzung $C_{10}H_3JO_6$ bildet, welche bei 100° Nichts an Gewicht verlieren, stärker erhitzt zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen und sich dann plötzlich zersetzen. Die Jodpyromekonsäure löst sich wenig in kaltem, reichlicher in siedendem Wasser und krystallisirt aus dieser Lösung in langen dünnen Nadeln von schwach saurer Reaction; sie löst sich reichlicher in Wasser bei Gegenwart von Alkalien und Säuren; sie zersetzt sich beim Kochen mit concentrirter Kalilösung; sie wird durch concentrirte Salpetersäure unter Ausscheidung von Jod zersetzt; sie giebt mit salpeters. Silber einen gelblich-weifsen, in Ammoniak löslichen Niederschlag, mit Eisenchlorid purpurne Färbung ohne Fällung. Aus der Mischung einer alkoholischen Lösung von essigs. Baryt und einer mit Ammoniak schwach alkalisch gemachten alkoholischen Lösung der Säure scheidet sich bald jodpyromekons. Baryt in feinen Krystallen aus, welche alkalisch reagiren, in Wasser und in Alkohol wenig löslich sind, und deren Gehalt an Baryt der Formel $BaO, C_{10}H_2JO_5 + HO$ entsprach (bei 100° ändert sich das Gewicht des Salzes nicht). Aus der Mischung der alkoholischen Lösungen der Säure und von essigs. Bleioxyd scheidet sich auf Zusatz von etwas Ammoniak jodpyromekons. Bleioxyd als ein farbloser amorpher

Pyromekonsäure. Jodpyromekonsäure.

Pyromekonsäure. Jodpyromekonsäure.

(durch warme Essigsäure von beigemengtem freiem Bleioxyd zu befreiender) Niederschlag aus, welcher lufttrocken die Zusammensetzung PbO, $C_{10}H_2JO_5$ ergab. — Bei Einwirkung von überschüssigem Chlorjod auf die Pyromekonsäure färbt sich die Flüssigkeit gelb; auf Zusatz von Kali (nach Beseitigung von etwas ausgeschiedener Jodpyromekonsäure) entsteht in ihr ein schwarzer, zuerst sich beim Schütteln wieder auflösender Niederschlag. Unterbricht man das Zusetzen von Kali, wenn der Niederschlag eine hellere Farbe zeigt, sich beim Schütteln nicht mehr löst und auf Zusatz neuer Mengen Kali nicht vermehrt wird, wascht den von der Flüssigkeit getrennten Niederschlag mit kaltem Wasser und reinigt ihn durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, so erhält man eine als *Jodomekon* bezeichnete Verbindung $C_6H_4J_8O_6$, deren Bildung aus der Pyromekonsäure nach Brown entsprechend der Gleichung $C_{10}H_4O_6 + 8\ JCl + 8\ HO = C_6H_4J_8O_6 + 4\ CO_2 + 8\ ClH$ vor sich geht. Das Jodomekon bildet sich auch in gleicher Weise aus der Mekonsäure und aus der Komensäure, welche in ihrer Zusammensetzung sich von der Pyromekonsäure nur um die Elemente der Kohlensäure unterscheiden. Es bildet glänzende gelbe hexagonale Tafeln, riecht an Safran erinnernd, zeigt weder saure noch basische Reaction, sublimirt schon weit unter 100°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, unlöslich in Salzsäure, von welcher es selbst beim Kochen nicht zersetzt wird; es wird durch concentrirte Salpetersäure zersetzt, durch concentrirte Schwefelsäure erst beim Erhitzen; Aetzkali entzieht ihm bei längerem Kochen eine geringe Menge Jod. Brown glaubt, dafs es mit dem nach Cahours bei Einwirkung von Brom auf citrons. Salze entstehenden Bromoxaform (1) in Eine Klasse gehöre.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 502.

A. Strecker (1) hat Untersuchungen über die Gallapfelgerbsäure veröffentlicht. Er bespricht zuerst die bisherigen Ansichten über die Zusammensetzung der Gerbsäure und ihre Beziehung zur Gallussäure. Er erinnert an die von ihm gemachte Entdeckung (2), dafs die Gerbsäure bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure neben Gallussäure auch Zucker giebt, für den er jetzt (nach dem Trocknen bei 100°) die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12}$ fand. Andere Zersetzungsproducte, als Gallussäure und Zucker (und secundäre Veränderungsproducte dieser beiden Substanzen), fand Strecker bei Behandlung von Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure nicht; dieselben beiden Substanzen scheinen sich zuerst zu bilden bei der Einwirkung von Alkalien auf die Gerbsäure (wo aber namentlich der Zucker alsbald weiter verändert wird), und auch bei Einwirkung von Hefe auf Gerbsäure, wo Gallussäure und (wie schon Braconnot bemerkte) Alkohol entstehen. Zur möglichst sicheren Ermittelung der procentischen Zusammensetzung der Gerbsäure reinigte Strecker die nach Pelouze's Methode dargestellte Säure sowohl durch Fällen der ätherischen Lösung mittelst Wasser, als auch durch Fällen der wässerigen Lösung mittelst Aether, und trocknete sie nach kurzem Erwärmen der wässerigen Lösung im Wasserbad bei 120 bis 130°; er fand in 10 Analysen mit Präparaten von verschiedenen Darstellungen 52,1 bis 52,5, im Mittel 52,3 pC. Kohlenstoff und 3,5 bis 3,9, im Mittel 3,7 pC. Wasserstoff. Unter Beachtung, welche Formel dieser procentischen Zusammensetzung und zugleich der Möglichkeit, dafs die Gerbsäure Gallussäure und Zucker gebe, entspreche, kommt er zu der Formel $C_{54}H_{22}O_{34}$ als dem richtigen Ausdruck der Zusammensetzung der Gerbsäure. Die Zer-

Gerbsäure.

(1) Das chem. Labor. d. Univ. Christiania (1854), S. 1; Ann. Ch. Pharm. XC, 328; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 753; J. pr. Chem. LXII, 434; Compt. rend. XXXIX, 49; Ann. ch. phys. [3] XLII, 231; J. pharm. [3] XXVII, 44; Phil. Mag. [4] VIII, 157. — (2) Jahresber. f. 1852, 477 f.

Gerbsäure. legung derselben zu Gallussäure und Zucker erklärt sich dann nach der Gleichung $C_{54}H_{22}O_{34} + 8 HO = 3 C_{14}H_6O_{10} + C_{12}H_{12}O_{12}$, nach welcher 100 Theile Gerbsäure 82,5 bei 100° getrocknete Gallussäure (Wetherill (1) hatte im Maximum 87,4 Gallussäure erhalten) und 29,1 bei 100° getrockneten Zucker (Strecker selbst erhielt, unter Umständen, wo ein Verlust nicht zu vermeiden war, bis zu 22) geben sollten. Die bei gewöhnlicher Temperatur im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknete Gerbsäure hat dieselbe Zusammensetzung, wie die bei 120° oder bei 150 bis 160° (wo etwas dunklere Färbung eintritt) getrocknete. Die Menge Wasser in der Gerbsäure, welche durch Metalloxyde vertretbar ist, bestimmte Strecker direct durch Behandeln mit Bleioxyd, und fand sie 4,4 pC. oder 3 Aeq. entsprechend. Dieses Resultat fand er durch die Analyse der durch Fällung von Gerbsäure mit essigs. Bleioxyd erhaltenen, bei 120° getrockneten Bleisalze bestätigt, in welchen die organische Substanz der Formel $C_{54}H_{19}O_{31}$ entsprechend zusammengesetzt gefunden wurde, während sich darin auf diese Quantität Gerbsäure 3 bis 10 Aeq. Bleioxyd ergaben. Er zeigt weiter, dafs auch die von Pelouze, Liebig, Berzelius, Mulder und Büchner an gerbs. Salzen erhaltenen Resultate sich mit der Annahme der Formel $C_{54}H_{19}O_{31}$ für die hypothetisch-wasserfreie Gerbsäure in Einklang bringen lassen, wenn man annimmt, dafs einige Salze bei 100° nicht alles Wasser verloren, oder dafs dieselben nicht vollständig getrocknet waren. — Berzelius hatte angenommen, dafs die bei Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure zu einer wässerigen Lösung von Gerbsäure entstehenden, anfangs sich wieder lösenden, dann bei überschüssig zugesetzter Schwefelsäure oder Salzsäure bleibenden Niederschläge chemische Verbindungen dieser unorganischen Säuren mit Gerbsäure seien. Nach Strecker's Untersuchung sind diese Niederschläge freie Gerbsäure, welche mit der

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 523.

Säure aus der umgebenden Flüssigkeit nur imprägnirt ist. Gerbsäure.
Die s. g. schwefels. Gerbsäure enthält wechselnde Mengen, 2 bis 4 pC., Schwefelsäure, und die s. g. salzs. Gerbsäure wird bei längerem Stehen über Aetzkalk im leeren Raume vollkommen frei von Chlorwasserstoff. Nach Strecker beruht die Ausscheidung der Gerbsäure aus ihrer wässerigen Lösung durch Mineralsäuren auf demselben Grund, wie die Ausscheidung durch viele Salze (Chlornatrium, essigs. Kali u. a.; nicht durch salpeters. Kali oder schwefels. Natron), nämlich darauf, dafs die Gerbsäure in dem mit diesen anderen Körpern versetzten Wasser weniger löslich ist, als in reinem. Auch das eigenthümliche Verhalten der Gerbsäure gegen eine Mischung von Wasser und Aether (1) betrachtet er als hierauf beruhend. Er fand es bestätigt, dafs die aus der ätherischen Lösung durch wenig Wasser gefällte Gerbsäure nach dem Trocknen bei 120° und selbst bei 140° noch eine sehr geringe Menge eines flüchtigen Körpers zurückhält, welcher beim Kochen mit Wasser entweicht, erkannte aber diesen (früher für Aether gehaltenen) Körper als Weingeist und vermuthet, dafs dieser von einer geringen Menge gerbs. Aethyloxyds herrühre.

In der Gallussäure $C_{14}H_6O_{10}$ nimmt Strecker 3 Aeq. durch Metalloxyde vertretbares Wasser an, und das gelbe Bleisalz, welches Liebig und Büchner für ein neutrales Salz von der Zusammensetzung 4 PbO, $C_{14}H_2O_6$ hielten, ist nach seiner Untersuchung (wo 75,9 bis 76,1 pC. Bleioxyd erhalten wurden) ein basisches Salz, bei 120° getrocknet 3 PbO, $C_{14}H_3O_7$ + PbO. Die durch die Formel $C_{34}H_{22}O_{34}$ ausgedrückte Menge Gerbsäure sättigt 3 Aeq. Metalloxyd; die daraus entstehende Menge Gallussäure 3 $C_{14}H_6O_{10}$ 9 Aeq.

Hinsichtlich der Zersetzung der Gerbsäure durch Erhitzen nimmt Strecker an, dafs verschiedene Zersetzungen

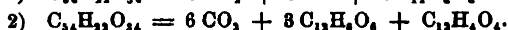
(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 523; f. 1852, 477. 479.

Gerbsäure.

gleichzeitig vor sich gehen können, z. B. 1) eine vollständige zu Kohlensäure, Wasser und Melangallussäure, oder 2) eine, wo Pyrogallussäure theilweise ohne weitere Zersetzung zu Melangallussäure sich verflüchtigt :



1) $C_{54}H_{22}O_{34} = 6\,CO_2 + 6\,HO + 4\,C_{12}H_4O_4$



2) $C_{54}H_{22}O_{34} = 6\,CO_2 + 3\,C_{12}H_6O_6 + C_{12}H_4O_4$.

Strecker bespricht noch weiter die anderen Gerbsäuren, für welche er es für wahrscheinlich hält, dafs auch sie gepaarte Zuckerverbindungen seien und 34 Aeq. Sauerstoff enthalten; er giebt namentlich an, dafs er bei der Zersetzung der Catechugerbsäure durch Säuren neben einem zweiten Körper auch unkrystallisirbaren Zucker erhalten habe.

E. Robiquet (1) beharrt dabei, der Uebergang der Gerbsäure in Gallussäure beruhe auf einer blofsen Umlagerung der Atome, die mit einer Aufnahme von Wasser verbunden sei. Die Gerbsäure sei keineswegs eine gepaarte Verbindung von Gallussäure mit Zucker, Gummi oder einer ähnlichen Substanz. Nur sei es unmöglich, zu vermeiden, dafs bei der Umwandlung von Gerbsäure in Gallussäure sich ein grofser Theil der ersteren zersetze, und man erhalte nach allen Verfahrungsweisen, die Umwandlung einzuleiten, höchstens die Hälfte des Gewichts der Gerbsäure an Gallussäure; der andere Theil der Gerbsäure werde zu einem amorphen schleimartigen Körper, welcher der Umsetzung zu Gallussäure nicht mehr fähig sei.

Socquet und Guilliermond (2) haben ihre Erfahrungen über die Vermehrung der Löslichkeit des Jods in Wasser bei Gegenwart von Gerbsäure (3) veröffentlicht; sie nehmen eine bestimmte Verbindung des Jods mit der Gerbsäure an; sie machen Vorschläge zu Arzneimitteln, die Jod mit gerbstoffhaltigen Substanzen enthalten.

W. Knop (4) hat die Untersuchung der Einwirkung von schwefligs. Ammoniak auf Gerbsäure (5) fortgesetzt.

(1) J. pharm. [3] XXVI, 29; J. pr. Chem. LXII, 419. — (2) J. pharm. [3] XXVI, 280. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 320. — (4) Pharm. Centr. 1854, 855. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 479.

Durch Auflösen von 2 Th. Gerbsäure in Wasser, Zusatz einer Mischung von 1 bis 2 Th. concentrirten wässerigen sauren schwefligs. Ammoniaks und 4 bis 6 Th. starker Ammoniakflüssigkeit, rasches Einkochen bis zum Verschwinden des Geruchs nach Ammoniak und Abkühlen auf eine niedrige Temperatur erhielt er eine auskrystallisirende Substanz und eine braune syrupartige Flüssigkeit. Die krystallinische Substanz bildet nach dem Trennen von der Flüssigkeit, Abwaschen, Trocknen auf Fliefspapier, Umkrystallisiren aus reinem oder salzsäurehaltigem Wasser schöne grofse blättrige Krystalle der früher als *Tannigenamsäure* bezeichneten Verbindung, welche Knop jetzt bestimmter als *Amid der Gallussäure* betrachtet. Für die bei 80 bis 90° getrocknete Verbindung fand er jetzt die Zusammensetzung $C_{42}H_{21}N_3O_{24}$ (früher in der bei 120 bis 130° getrockneten Verbindung die Elemente von 1 HO weniger), und er deutet ihre Beziehung zur Gallussäure durch die Gleichung 3 ($C_{14}H_6O_{10}$, NH_4O) — 9 HO = $C_{42}H_{21}N_3O_{24}$. Die Verbindung wird durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure vollständig in Gallussäure umgewandelt. — Knop theilt weiter Beobachtungen über die Einwirkung von schwefligs. Ammoniak auf Gallussäure mit, die noch keine bestimmte Resultate ergeben haben und auf die wir, wenn die Untersuchung vollständiger vorliegt, zurückkommen werden. Gerbsäure.

Eifsfeldt (1) hat Untersuchungen über das Kino (2) angestellt. — Aus malabrischem Kino, nicht aber aus Butea-Kino, erhielt er durch Ausziehen mit Aether und Verdunsten der Lösung (oder auch durch Fällen des wässerigen Auszugs mit essigs. Bleioxyd, Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen und Ausziehen des Rückstands mit Aether) eine geringe Menge eines in Nadeln Kino.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCII, 101; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 110. — (2) Die Reindarstellung der, gewöhnlich als Kinogerbstoff oder Kinogerbsäure bezeichneten, in dem Kino enthaltenen eigenthümlichen Gerbsäure gelang Eifsfeldt in keiner Weise.

Kino. krystallisirenden, unverändert sublimirenden Körpers, dessen wässerige Lösung mit essigs. Bleioxyd einen weifsen Niederschlag und (verdünnt) mit Eisenchlorid eine rein grüne Färbung ohne Fällung gab. Derselbe Körper liefs sich aus malabrischem Kino sowohl als aus Butea-Kino durch trockene Destillation darstellen; es ging eine klare wässerige, nach Kreosot riechende Flüssigkeit über, die nach dem Trennen vom empyreumatischen Oel und Eindampfen eine schwarze krystallinische Masse hinterliefs, welche durch Fliefspapier hindurch (in einem ähnlichen Apparat, wie er nach Mohr zur Darstellung der Benzoësäure angewendet wird) sublimirt farblose dünne Blättchen, manchmal auch rhombische Prismen gab. Diese Substanz löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether, und krystallisirt aus den Lösungen in prismatischen Nadeln; sie ist geschmacklos und riecht schwach angenehm; völlig getrocknet schmilzt sie bei 111 bis 112°; sie verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Salpetersäure wird sie zu Oxalsäure, durch Alkalien unter baldiger Bräunung gelöst; ihre verdünnte Lösung giebt mit Eisenchlorid rein grüne Färbung, die concentrirte zugleich schwarze Fällung (auf Zusatz von Ammoniak geht die grüne Färbung in dunkelroth über). Die Substanz erwies sich auch nach der Zusammensetzung, welche der Formel C_6H_3O entsprach, als identisch mit dem Brenzcatechin (1); der mit essigs. Bleioxyd entstehende weifse Niederschlag ergab bei 100° getrocknet die Zusammensetzung PbO, C_6H_2O. Eifsfeldt fand ferner Wagner's (2) Angabe bestätigt, dafs mit dem Brenzcatechin auch die Brenzmoringerbsäure (Pyromoringerbsäure, Oxyphensäure) identisch ist. Er hält es für wahrscheinlich, dafs

(1) Wie in Eifsfeldt's Abhandlung berichtigt wird, beobachtete Zwenger den Schmelzpunkt des aus Catechu dargestellten Brenzcatechins zu 116°, nicht, wie in dessen Abhandlung (Ann. Ch. Pharm. XXXVII, 320) angegeben wurde, zu 126°. Eifsfeldt fand denselben bei 111 bis 112°. — (2) Jahresber. f. 1852, 481 f.

alle eisengrünenden Gerbstoffe bei höherer Temperatur Brenzcatechin liefern.

Hennig (1) hat Nachträge zu seiner Untersuchung über das Kino (2) mitgetheilt. Wir entnehmen denselben nur, dafs er das durch trockene Destillation des von ihm als Kinogerbsäure bereiteten Präparats entstehende Product als Pyrogallussäure betrachtet.

Hautz (3) fand bei Untersuchung der bei der Destillation ätherischer Oele übergehenden sauren Wasser, dafs die bei Destillation von *Chamomilla vulgaris* und von *Origanum majorana* im Wasser befindliche Säure Essigsäure ist. In dem bei Destillation von *Anthemis nobilis* erhaltenen Wasser waren Säuren enthalten, die nach dem Eindampfen mit kohlens. Natron und Destilliren des Rückstands mit verdünnter Schwefelsäure ölartig auf dem Wasser schwammen. Essigsäure.

Essigs. Lithion $LiO, C_4H_3O_3 + 4 HO$ krystallisirt nach Schabus (4) rhombisch, mit den Flächen $0 P . \infty P . \infty \bar{P} \infty$ (Verhältnifs der Nebenaxen = 1 : 1,15975; $\infty P : \infty P = 115^o 54'$); die Krystalle sind gewöhnlich Zwillinge, an welchen die Zusammensetzungsfläche einer Fläche von ∞P parallel ist; parallel den Flächen von ∞P findet vollkommene Spaltbarkeit statt. — *Essigs. Uranoxyd* $U_2O_3, C_4H_3O_3 + 2 HO$ krystallisirt nach Schabus (5) rhombisch, mit den vorherrschenden Flächen $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \bar{P} \infty$, und dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 2,8139 : 2,1994 (im makrodiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 76^o 2'$, $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 131^o 6'$). Die Krystalle des essigs. Uranoxyds $U_2O_3, C_4H_3O_3 + 3 HO$ bestimmte Schabus (6) als quadratisch, mit den Flächen $P . P \infty . \frac{1}{3} P . \infty P$; für P fand er die Hauptaxe = 1,4054, P : P in

(1) Arch. Pharm. [2] LXXVII, 260. — (2) Jahresber. f. 1858, 434. — (3) J. pr. Chem. LXII, 317 — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 45. — (5) Daselbst, 46. — (6) Daselbst, 23.

Essigsäure. den Endkanten = 101°39, in den Seitenkanten = 126°35′. Die Krystalle sind ausgezeichnet spaltbar parallel ∞ P, unvollkommen parallel 0 P. — Für die quadratischen Krystalle von *essigs. Uranoxyd-Kali* 2 (U_2O_3, $C_4H_3O_3$) + KO, $C_4H_3O_3$ + 2 HO fand er, in naher Uebereinstimmung mit Wertheim (1), P : P in den Endkanten = 103°28′, in den Seitenkanten = 122°17′, woraus die Hauptaxe = 1,2831 folgt; er beobachtete aufser ∞ P auch ½ P untergeordnet auftretend. Die Krystalle sind vollkommen spaltbar parallel ∞ P, sehr unvollkommen parallel 0 P. — *Essigs. Chromoxyd* krystallisirt nach Schabus (2) in hexagonalen Blättchen, 0 P . ∞ P, welche parallel den Flächen von ∞ P spaltbar sind. — Die monoklinometrischen Krystalle des *essigs. Nickeloxyduls* NiO, $C_4H_3O_3$ + 4 HO bestimmte Schabus (3) als die Combination ∞ P . 0 P . (P ∞) . + P; er berechnet das Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 1,7965 : 2,4925 (Winkel der beiden ersten Axen = 85°22′); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P : ∞ P = 108°36′, (P ∞) : (P ∞) = 136°24′, + P : + P = 140°14′; 0 P : ∞ P = 93°37′. Die Krystalle sind vollkommen spaltbar parallel ∞ P, weniger parallel 0 P. — Für die monoklinometrischen Krystalle des *essigs. Kupferoxyds* CuO, $C_4H_3O_3$ + HO, welche die Flächen ∞ P . ∞ P ∞ . 0 P . + P . — P . + 2 P ∞ zeigen, fand Schabus (4) das Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 1,8896 : 1,2334 (Winkel der beiden ersteren Axen = 63°34′); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P : ∞ P = 72°11′, + P : + P = 102°10′, — P : — P = 122°30′; 0 P : ∞ P = 105°12′, 0 P : + P = 131°24′ : 0 P : + 2 P ∞ = 119°10′. Die Krystalle sind etwas spaltbar parallel ∞ P, etwas vollkommener parallel 0 P.

(1) J. pr. Chem. XXIX, 223. — (2) In der S. 16 angef. Schrift, 20. — (3) Daselbst, 144. Vgl. Rammelsberg's Untersuchung im Jahresber. f. 1853, 437. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 149.

Kekulé (1) hat Essigsäure dargestellt, in welcher der halbe Gehalt an Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Von der Ansicht ausgehend, dafs es eine von dem Schwefelwasserstoff $\frac{H}{H}S_2$ sich ableitende Verbindungsreihe geben mufs, deren Glieder denen der von dem Wasser $\frac{H}{H}O_2$ sich ableitenden Verbindungsreihe entsprechend sind, hat er erstere darzustellen gesucht, und sich dazu der Verbindungen von Schwefel und Phosphor PS_3 und PS_5 bedient, welche in ähnlicher Weise, doch minder energisch, auf die Glieder der vom Wasser sich ableitenden Verbindungsreihe einwirken, wie die Chlorverbindungen PCl_3 und PCl_5, mit dem Unterschied jedoch, dafs bei Anwendung des Schwefelphosphors immer nur Eine schwefelhaltige Verbindung erhalten wird, während bei Anwendung von Chlorphosphor zwei chlorhaltige Verbindungen (oder die doppelte Anzahl Atome Einer chlorhaltigen Verbindung) entstehen (2). Jene Verbindungen von Phosphor und Schwefel bereitet Kekulé durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit amorphem Phosphor in einer Atmosphäre von Kohlensäure; es findet dabei keine Explosion, aber doch eine so lebhafte Wärmeentwicklung statt, dafs ein Theil der Masse mit Heftigkeit sublimirt wird. Beide Verbindungen sind graugelbe krystallinische Massen mit freien Krystallen in den Drusenräumen; sie können aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt erhalten werden, während sich aus einer Lösung von 3 oder 5 Aeq. Schwefel auf 1 Aeq. Phosphor in Schwefelkohlenstoff nur die niederen Schweflungsstufen des Phos-

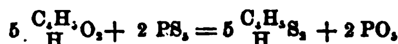
Thiacetsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 309; im Ausz. London R. Soc. Proceedings VII, 37; Phil. Mag. [4] VII, 518; Chem. Gaz. 1854, 198; J. pr. Chem. LXII, 461; Pharm. Centr. 1854, 502; Ann. ch. phys. [3] XLII, 240; Arch. ph. nat. XXVII, 149; Instit. 1854, 361. — (2) Kekulé nimmt hiervon Gelegenheit, die Vortheile der Gerhardt'schen Schreibweise der Formeln zu erörtern.

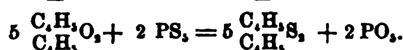
Thiacetsäure. phors abscheiden. — Bei der Einwirkung eines dieser Körper auf ein Glied der vom Wasser sich ableitenden Verbindungsreihe entsteht eine entsprechende Schwefelverbindung, und eine Säure des Phosphors, aus Alkohol z. B. Mercaptan, aus Aether Schwefeläthyl:



$$6 \, {}^{H}_{H}O_2 \;+\; 2\,PS_5 = 3\,{}^{H}_{H}S_2 \;+\; 2\,(PO_5,\, 3\,HO)$$



$$5 \, {}^{C_4H_5}_{H}O_2 + 2\,PS_5 = 5\,{}^{C_4H_5}_{H}S_2 + 2\,PO_5$$



$$5 \, {}^{C_4H_5}_{C_4H_5}O_2 + 2\,PS_5 = 5\,{}^{C_4H_5}_{C_4H_5}S_2 + 2\,PO_5.$$

Durch Einwirkung von PS_3 oder PS_5 auf Essigsäure $C_4H_4O_4 = {}^{C_4H_3O_2}_{H}O_2$ entsteht die *Thiacetsäure* $C_4H_4O_2S_2 = {}^{C_4H_3O_2}_{H}S_2$. Sie ist eine farblose, in Wasser lösliche Flüssigkeit, siedet bei etwa 93°, riecht eigenthümlich, gleichzeitig an Schwefelwasserstoff und an Essigsäure erinnernd. Sie löst Kalium und beim Erwärmen Zink unter Wasserstoffentwicklung. Sie giebt mit Blei ein schwerlösliches Salz und fällt die Lösung von einfach-essigs. Bleioxyd; das aus heifsem Wasser oder Alkohol umkrystallisirte Bleisalz bildet feine seidenglänzende farblose Nadeln von der Zusammensetzung ${}^{C_4H_3O_2}_{Pb}S_2$, welche sich sowohl trocken als in Lösung rasch unter Bildung von Schwefelblei zersetzen. Die Thiacetsäure wird von concentrirter Salpetersäure mit Explosion zersetzt; Chlorphosphor PCl_5 wirkt heftig auf sie ein, unter Bildung von Phosphorsulfochlorid, Chloracetyl und Salzsäure ($C_4H_4O_2S_2 + PCl_5 = C_4H_3O_2Cl + HCl + PS_2Cl_3$). Die Thiacetsäure entsteht auch in geringer Menge und als secundäres Product bei der Destillation von essigs. Natron mit Schwefelphosphor PS_5. — Schwefelphosphor PS_5 wirkt auf wasserfreie Essigsäure in der Kälte kaum ein, aber bei gelindem Erwärmen tritt heftige Reaction ein, und durch Destillation erhält man *wasserfreie Thiacetsäure* $C_8H_6O_4S_2 = {}^{C_4H_3O_2}_{C_4H_3O_2}S_2$

als eine farblose, bei etwa 121° siedende, der Thiacetsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, welche in Wasser anfangs unzersetzt untersinkt, dann sich aber darin zu Thiacetsäure und Essigsäure löst ($C_8H_6O_4S_2 + 2\ HO = C_4H_4O_2S_2 + C_4H_4O_4$). *Thiacets. Aethyl* $C_8H_8O_2S_2 = \frac{C_4H_3O_2}{C_4H_5}S_2$ entsteht bei der äufserst heftigen Einwirkung von Schwefelphosphor PS_5 auf essigs. Aethyl; es ist leichter als Wasser, siedet bei etwa 80° und riecht ähnlich wie essigs. Aethyl, doch zugleich auch stark an Schwefelwasserstoff erinnernd.

Strecker hatte früher (1) gezeigt, dafs Aldehyd-Ammoniak und Blausäure beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure sich zu einer schwachen, als Alanin bezeichneten Base $C_6H_7NO_4$ vereinigen, damals aber auch schon gefunden, dafs unter geänderten Umständen andere Producte entstehen. Ueber Eins der letzteren hat er jetzt (2) Genaueres mitgetheilt. Mischt man Aldehyd-Ammoniak und Blausäure in wässeriger Lösung mit verdünnter Salzsäure, so dafs die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt, und läfst dieselbe in verschlossenen Gefäfsen bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bilden sich nach einiger Zeit, namentlich leicht im Sonnenlicht, farblose Krystallnadeln, welche neue Verbindung Strecker als *Hydrocyanaldin* bezeichnet. Dieses löst sich reichlich in kochendem Wasser und scheidet sich bei dem Erkalten der concentrirteren Lösung in farblosen Schuppen, aus verdünnteren Lösungen in Nadeln aus; es reagirt nicht auf Pflanzenfarben, ist geschmacklos, löst sich wenig in Aether, leicht in Alkohol, schmilzt bei höherer Temperatur und sublimirt (doch nur bei langsamem Erhitzen) unzersetzt. Die wässerige Lösung giebt mit salpeters. Silber keinen Niederschlag, auch nicht bei Zusatz von Salpetersäure; beim Kochen der mit Salpetersäure stark ange- Aldehyd.

(1) Jahresber. f. 1850, 381. — (2) Das chem. Labor. d. Univ. Christiania (1854), S. 45; Ann. Ch. Pharm. XCI, 349; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 41; Compt. rend. XXXIX, 55; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 287.

Aldehyd. säuerten Lösung wird jedoch Cyansilber ausgeschieden und der Geruch nach Aldehyd entwickelt. Kalilauge scheint in der Kälte nicht einzuwirken; beim Erhitzen entweicht Ammoniak und entsteht s. g. Aldehydharz. Die Zusammensetzung des an der Luft oder im Vacuum getrockneten Hydrocyanaldins ist $C_{18}H_{12}N_4$, und seine Bildung erklärt sich entsprechend dem Schema : $3(C_4H_4O_2, NH_3) + 3 C_2NH + 2 HCl = C_{18}H_{12}N_4 + 6 HO + 2 NH_4Cl$. — Ein anderer Körper entsteht, wenn eine Mischung von Aldehyd-Ammoniak und Blausäure ohne Zusatz von Säure erhitzt wird; es entweicht dann viel Cyanammonium, die Masse bräunt sich, und gleichzeitig entsteht ein in farblosen dünnen Nadeln krystallisirender, in Aether sehr leicht löslicher Körper, über welchen Strecker noch Nichts Genaueres mitgetheilt hat.

M. Saenz Diez (1) hat Versuche angestellt über die Einwirkung von Jodmethyl auf Aldehyd-Ammoniak. Beide Substanzen scheinen in einer verschlossenen Röhre weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei längerem Erhitzen auf 100° einzuwirken. Aus der Mischung einer Lösung des Aldehyd-Ammoniaks in wenig Alkohol mit überschüssigem Jodmethyl scheiden sich hingegen schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden unter dunkler Färbung der Flüssigkeit nadelförmige Krystalle von jodwasserstoffs. Trimethylamin $C_6H_{10}NJ$ ab; die braune Flüssigkeit giebt bei der Destillation das überschüssige Jodmethyl, Alkohol und etwas Aldehyd, und hinterläfst einen nicht näher untersuchten braunen Syrup. Das Jodmethyl wirkt somit nur auf das Ammoniak, nicht auf das Aldehyd ein.

Propionsäure. A. Strecker (2) machte Mittheilungen über eine eigenthümliche Bildungsweise der Propionsäure und einige

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 301; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 670; J. pr. Chem. LXIII, 56. — (2) Das chem. Labor. d. Univ. Christiania (1854), S. 60; Ann. Ch. Pharm. XCII, 80; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 442; Compt. rend. XXXIX, 56; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 340.

Salze derselben. — Als eine nach der Vorschrift, welche Bensch (1) zur Darstellung der Milchsäure gegeben, bereitete Mischung von Wasser, Krümelzucker, Kreide, saurer Milch und Käse längere Zeit in einem Raume stehen gelassen wurde, dessen Temperatur während eines Tages zwischen 20 und etwa 0° schwankte, fand die Verwandlung des Zuckers nur sehr langsam statt; nach 2 bis 3 Monaten schieden sich Krusten von milchs. Kalk ab, aus der eingedampften Mutterlauge aber neben milchs. Kalk auch eine reichliche Menge Mannit (von 10 Pfund Zucker wurde etwa 1 Pfund Mannit erhalten). Als ein solches Gemenge von milchs. Kalk und Mannit einen Sommer hindurch bei einer bis zu 20 bis 22° steigenden Temperatur stehen blieb, löste sich der milchs. Kalk allmälig auf und Gasentwicklung dauerte fort; als die Masse nach einjährigem Stehen zur Abscheidung von Buttersäure nach Bensch's Verfahren behandelt wurde, ergab sie Nichts von dieser, sondern einen vorherrschenden Gehalt an Propionsäure, neben geringen Mengen Valeriansäure (wohl von dem zugesetzten Käse herrührend) und Essigsäure; die Milchsäure und der Mannit waren bei dieser weiter vorgeschrittenen Gährung verschwunden. Strecker stellte die Propionsäure rein dar, indem er das Gemenge der Säuren nach Liebig's Verfahren (2) der fractionirten Sättigung und Destillation unterwarf. Mit der so erhaltenen Propionsäure hat Strecker folgende Salze derselben dargestellt. *Propions. Kali* krystallisirte beim Uebergiefsen des Rückstandes, der beim Eindampfen von mit kohlens. Kali genau neutralisirter Propionsäure blieb, mit wasserfreiem Alkohol in farblosen Blättern, aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in fettig anzufühlenden perlglänzenden Schuppen; bei 130° getrocknet ergab es die Zusammensetzung KO, $C_6H_5O_3$; beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten blättrig-krystallinisch; an feuchter Luft zer- Propionsäure.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 554. — (2) Jahresber. f. 1849, 333.

Propionsäure.

fliefst es. Die mit kohlens. Natron neutralisirte Propionsäure hinterläfst nach starkem Eindampfen einen beim Erkalten talgartig erstarrenden Rückstand von *propions. Natron*, lufttrocken NaO, $C_6H_5O_3$ + 2 HO (bei 120° wird das Salz wasserfrei). Den *propions. Baryt* erhielt Strecker in den von Provostaye (1) beschriebenen Formen krystallisirt, von der Zusammensetzung BaO, $C_6H_5O_3$ + HO (bei 100° getrocknet ist das Salz wasserfrei); er löst sich fast nicht in wasserfreiem Alkohol, ziemlich reichlich in siedendem 85 procentigem Weingeist; er löst sich in 1,3 Th. Wasser von 16°. *Propions. Kalk* scheidet sich beim Eindampfen der Lösung in fettglänzenden, in Alkohol nur wenig löslichen Krystallblättern ab, lufttrocken CaO, $C_6H_5O_3$ + HO (bei 100° wird das Salz wasserfrei). Das *propions. Silberoxyd* schwärzt sich beim Erwärmen auf 50 bis 60° und beim Kochen mit Wasser; aus der erkaltenden Lösung krystallisirt es in farblosen feinen Nadeln AgO, $C_6H_5O_3$. Das neutrale *propions. Bleioxyd* krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer durchsichtigen, das Licht stark brechenden Masse ein. Ein krystallinisches basisches Bleisalz, im leeren Raum getrocknet 2 PbO, $C_6H_5O_3$, krystallisirt aus der Lösung des aus der concentrirten Lösung des neutralen Salzes durch Ammoniak gefällten Niederschlags in der zum Kochen erhitzten Flüssigkeit, oder aus der durch Kochen von Propionsäure mit überschüssigem Bleioxyd erhaltenen Lösung beim Abkühlen oder Eindampfen in feinen Nadeln. Das *propions. Kupferoxyd* krystallisirt in kleinen tief grünen Prismen mit 1 Aeq. Wasser (vgl. S. 441); das *Zinksalz* in farblosen Blättern, die schon bei 100° etwas Säure verlieren; das *Magnesiasalz* war nicht krystallinisch zu erhalten. — Strecker macht noch darauf aufmerksam, dafs gemischte Salze von Essigsäure und Buttersäure für propions. Salze gehalten werden konnten, und dafs namentlich die Bildung von Propionsäure bei der Gährung von Erbsen oder Lin-

(1) Compt. rend. XXV, 782.

sen (1) und bei Gährung von Kleie mit Leder (2) keineswegs erwiesen ist; es scheint ihm auch wahrscheinlich, dafs Nöllner's Pseudoessigsäure (3) und die daraus dargestellten Salze Essigsäure und Propionsäure enthielten.

Das *propions. Kupferoxyd* krystallisirt nach Schabus (4) monoklinometrisch, mit den Flächen $\infty P . \infty P \infty . (\infty P \infty) . 0 P . (P \infty) . + P$, und dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,9865 : 1,1287 (Winkel der beiden ersteren Axen = 85°38′); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 97°51'$, $(P \infty) : (P \infty) = 97°5'$, $+ P : + P = 114°19'$; $0 P : \infty P = 93°17'$.

Ueber das Vorkommen der Buttersäure in den Fäulnifsproducten der bei der Destillation des gegohrenen Runkelrübensaftes bleibenden Rückstände hat Feneulle (5) Mittheilungen gemacht. Buttersäure

Das *butters. Kupferoxyd* $CuO, C_8H_7O_3 + HO$ krystallisirt nach Schabus (6) triklinometrisch; vorherrschend ist ein Prisma mit Winkeln von 72°28′ und 107°32′, hinsichtlich der übrigen Flächen und Winkel müssen wir auf das Original verweisen.

Berthelot (7) hat die Identität der von Chevreul in dem Delphinfett gefundenen und als Phocensäure bezeichneten flüchtigen Säure mit der Valeriansäure nochmals dargethan, namentlich durch Untersuchung der mittelst der ersteren Säure dargestellten Aethylverbindung, die er nach Zusammensetzung und Eigenschaften (Siedepunkt 133 bis 134°, spec. Gew. 0,869 bei 14°) mit dem valerians. Aethyl identisch fand. Valeriansäure.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 545. — (2) Jahresber. f. 1850, 396; vgl. Jahresber. f. 1852, 498. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 551. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 151. — (5) J. chim. méd. [3] X, 328; Pharm. Centr. 1854, 656. — (6) In der S. 16 angef. Schrift, 190. — (7) Ann. ch. phys. [3] XLI, 253; J. pharm. [3] XXVII, 34; J. pr. Chem. LXIV, 495.

Valerians. Kupferoxyd CuO, $C_{10}H_9O_3$ + HO krystallisirt nach Schabus (1) monoklinometrisch, mit den Flächen ∞ P . (∞ P ∞) . 0 P . + P ∞ : + ½ P ∞, und mit dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,9350 : 0,4996 (Winkel der beiden ersteren Axen = 57°53′); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P : ∞ P = 64°30′; 0 P : ∞ P = 106°29′; 0 P : + ½ P ∞ = 150°0′. Die Krystalle bilden Zwillinge, mit der Zusammensetzungsfläche 0 P.

Valeral. Parkinson (2) machte Mittheilungen über die Darstellung und einige Verbindungen des Valerals (des Aldehyds der Valeriansäure). Zum Zweck der ersteren benutzte er Bertagnini's (3) Entdeckung, dafs die aldehydartigen Substanzen mit zweifach-schwefligs. Alkalien leicht krystallisirbare Verbindungen bilden. Als das beste Verfahren, durch Oxydation von Amylalkohol eine möglichst grofse Menge Valeral zu erhalten, fand er folgendes. 11 Th. reinen Amylalkohols werden allmälig mit 16½ Th. englischer Schwefelsäure, die vorher mit einem gleichen Volume Wasser verdünnt worden, gemischt, und die abgekühlte Mischung allmälig zu einer, in einer tubulirten Retorte befindlichen wässerigen Lösung von 12½ Th. zweifach-chroms. Kali gesetzt, wo bei der Einwirkung hinlänglich viel Wärme entwickelt wird, dafs das Valeral gröfstentheils überdestillirt, und erst gegen das Ende der Operation Erwärmung nöthig ist. Von der übergegangenen Flüssigkeit wird die obere ölige Schichte abgenommen, zur Entziehung von Valeriansäure mit Kalilösung gewaschen und dann mit dem doppelten Volum einer vollständig gesättigten Lösung von zweifach-schwefligs. Natron geschüttelt, wo sich die krystallisirte Verbindung dieses Salzes mit Valeral ausscheidet. Die krystallinische Masse wird stark ausgeprefst, in gegen

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 154. — (2) Ann. Ch. Pharm. XC, 114; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 286; Pharm. Centr. 1854, 569. — (3) Jahresber. f. 1852, 615.

70 bis 80° warmem Wasser gelöst, noch beigemischte ölige Substanz beseitigt, die aus der wässerigen Lösung beim Erkalten in perlglänzenden Blättchen sich ausscheidende Verbindung (im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet $C_{10}H_{10}O_2$, NaO, 2 SO_2, 2 HO) in einer Retorte mit concentrirter Lösung von kohlens. Kali oder kohlens. Natron vermischt, und gelinde erwärmt, wo sich das Valeral als ölige Schichte abscheidet. Es wird abdestillirt, von dem mit übergegangenen Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. So dargestellt ist das Valeral $C_{10}H_{10}O_2$ farblos, ölig-flüssig, das Licht stark brechend, leichter als Wasser, bei 96 bis 97° kochend, von angenehmem, aber starkem und eigenthümlich erstickendem Geruch, von scharfem, bitterem Geschmack; es ist unlöslich in Wasser, nach allen Verhältnissen löslich in Alkohol und in Aether. An der Luft wird es rasch zu Valeriansäure. Ueber seinen Siedepunkt erhitzt wird es zu einer zwischen 150 und 200° siedenden Flüssigkeit; letztere scheint sich auch in dem von der Verbindung mit zweifach-schwefligs. Natron Abgepreſsten vorzufinden, und scheidet sich auch ab, wenn diese Verbindung mit trocknem kohlens. Natron gemischt erhitzt wird. Ammoniakgas wird von dem Valeral rasch und unter Wärmeentwicklung absorbirt; der entstehende dicke Syrup wird nach mehrwöchentlichem Stehen zu einer Masse feiner prismatischer, in Alkohol und in Aether leicht löslicher, in Wasser unlöslicher Krystalle, nach dem Trocknen im leeren Raum $C_{10}H_{10}O_2$, NH_3; an der Luft oder beim Erwärmen werden diese Krystalle rasch wieder zu syrupdicker Flüssigkeit. Valeral.

Limpricht (1) hat einige Bemerkungen über das Valeral und ähnliche Substanzen mitgetheilt; er glaubt, daſs eine den eigentlichen Aldehyden — die durch die Fähigkeit, sich mit Ammoniak zu verbinden, characterisirt seien — isomere Verbindungsreihe existire, deren Glieder sich nament-

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 111.

lich bei der trockenen Destillation von Salzen der entsprechenden Säuren bilden. — Das bei Oxydation des Amylalkohols durch chroms. Kali und Schwefelsäure erhaltene, von Valeriansäure befreite ölige Product gab auf Zusatz von Ammoniak Krystalle von Valeral-Ammoniak. Die bei Destillation des butters. Kalks erhaltene, bei 100 bis 144° siedende Flüssigkeit, welche Limpricht als ein Gemenge von s. g. Butyral $C_8H_8O_2$ und Butyron $C_{14}H_{14}O_2$ betrachtet, gab hingegen mit Ammoniak keine Verbindung.

Oenanthylsäure.

Malerba (1) bereitete *wasserfreie Oenanthylsäure* durch Zusammenbringen von 6 Aeq. wasserfreiem önanthyls. Kal (das Barytsalz eignet sich weniger) und 1 Aeq. Phosphoroxychlorid, wo die Einwirkung unter Erhitzung von selbst eintritt und nur gegen das Ende der Operation Erwärmen nöthig ist, und Behandeln des Products in der Art, wie sie schon früher (2) für die Darstellung solcher wasserfreien Säuren ausgeführt wurde. Die wasserfreie Oenanthylsäure ist ein farbloses, in der Kälte nur schwach, erwärmt aromatisch riechendes Oel von 0,91 spec. Gew. bei 14°. In unvollkommen verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt nimmt sie einen ranzigen Geruch an; durch Alkalien wird sie in ähnlicher Weise, wie alle wasserfreien Säuren, verändert. Bei Zusatz von wasserfreier Oenanthylsäure zu concentrirtem wässerigem Ammoniak entsteht eine weifse, aus kleinen Nadeln bestehende Masse, welche aus siedendem Wasser umkrystallisirt das *Oenanthylamid* $C_{14}H_{15}NO_2$ als perlmutterglänzende, bei 95° schmelzende, bei höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigende Blättchen giebt. — *Wasserfreie Benzoësäure-Oenanthylsäure* wird durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf önanthyls. Kali erhalten; sie ist ein farbloses, der wasserfreien Oenanthylsäure ähnlich riechendes, frisch bereitet neutrales Oel von 1,043 spec. Gew., welches an der Luft sich rasch mit Krystallen von Benzoësäure er-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCI, 102; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 82; Pharm. Centr. 1854, 793. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 458 f.

füllt. — *Wasserfreie Cumylsäure-Oenanthylsäure* erhält man in entsprechender Weise wie die vorhergehende Verbindung als ein farbloses, der wasserfreien Oenanthylsäure ähnlich, doch aromatischer riechendes Oel von geringerem spec. Gewicht als das des Wassers.

S. W. Johnson (1) theilt mit, in Kartoffel-Fuselöl Caprinsäure gefunden zu haben. Caprinsäure.

Pebal (2) hat für die Stearinsäure die Formel $C_{36}H_{36}O_4$ bestätigt gefunden. Stearinsäure. Er versetzte die weingeistige Lösung von Stearinsäure, die aus Hammeltalg dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist vorläufig gereinigt war, mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge von weingeistigem essigs. Bleioxyd, zersetzte den Niederschlag, fällte die abgeschiedene Säure abermals in derselben Weise, und so wiederholt. Zuletzt erhielt er eine Säure von 69°,2 Schmelzpunkt, deren Zusammensetzung der Formel $C_{36}H_{36}O_4$ entsprach, und die mit essigs. Bleioxyd fractionirt gefällt nicht weiter in andere Säuren getrennt zu werden schien. Hinsichtlich der einzelnen Versuchsresultate und der von Pebal daran geknüpften Betrachtungen müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen. — Das *Anilid der Stearinsäure* erhält man nach Pebal durch Erhitzen von Stearinsäure mit überschüssigem Anilin auf etwa 230°, wo Wasser und Anilin übergehen; der Rückstand bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weifse feine Nadeln von der Zusammensetzung $C_{48}H_{41}NO_2 = C_{12}H_7N, C_{36}H_{36}O_4 - 2 HO$, welche bei 93°,6 schmelzen. — Bei Versuchen zur Darstellung von *wasserfreier Stearinsäure*, wo wasserfreies stearins. Kali mit überschüssigem Phosphoroxychlorid (zuletzt in einer zugeschmolzenen Röhre bei 150°) erwärmt und der von Phosphoroxychlorid durch Abdestilliren desselben möglichst be-

(1) J. pr. Chem. LXII, 262. — (2) Wien. Acad. Ber. XIII, 285; Ann. Ch. Pharm. XCI, 138; J. pr. Chem. LXIII, 385; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 810; Ann. ch. phys. [3] XLII, 498.

Stearinsäure. freite Rückstand mit Aether behandelt wurde, schied sich aus der ätherischen Lösung bei dem Abdampfen eine krystallinisch erstarrende, nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist (wo die Substanz nicht verändert wurde) bei 32°,9 schmelzende Substanz von der Zusammensetzung des stearins. Aethyls aus; die Bildung des letzteren beruhte wohl auf einem Alkoholgehalt des angewendeten Aethers.

Malerba (1) giebt über die wasserfreie Stearinsäure an, dafs er sie nach dem für die Darstellung solcher wasserfreier Säuren üblichen Verfahren (2) dargestellt hat, es aber schwierig ist, sie von einer gewissen Menge Stearinsäurehydrat, dessen Bildung sich nicht vermeiden läfst, zu befreien. — *Wasserfreie Benzoësäure-Stearinsäure* erhielt er durch Erhitzen äquivalenter Mengen stearins. Kalis und Chlorbenzoyls im Oelbad bis zum Verschwinden des Geruchs der letzteren Substanz, Ausziehen des Rückstands mit siedendem wasserfreiem Aether und Filtriren der Lösung, wo bei dem Erkalten jene Verbindung sich in glänzenden, bei 70° schmelzenden Blättchen abschied.

Die Beobachtung, dafs die Stearinsäure nach der Einwirkung heifser Salpetersäure oder einer Mischung von chroms. Kali und etwas verdünnter Schwefelsäure einen erniedrigten Schmelzpunkt zeigt, und zwar den früher für die Margarinsäure als characteristisch betrachteten, liefs eine Umwandlung der Stearinsäure in Margarinsäure unter diesen Umständen annehmen. Heintz, welcher die s. g. Margarinsäure als eine Mischung von Stearinsäure und Palmitinsäure betrachtet (3), hat die Einwirkung der Salpetersäure auf Stearinsäure einer genaueren Untersuchung unterworfen (4). Wird Stearinsäure einige Zeit mit Salpetersäure gekocht, so sinkt ihr Schmelzpunkt allerdings selbst unter

(1) Ann. Ch. Pharm. XCI, 104; J. pr. Chem. LXIV, 33; Pharm. Centr. 1854, 794. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 458 f. — (3) Jahresber. f. 1852, 518. — (4) Pogg. Ann. XCIII, 443; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1854, 666; Ann. Ch. Pharm. XCII, 290; J. pr. Chem. LXIV, 56.

60°, aber durch Umkrystallisiren dieser Säure erhält man wieder reine Stearinsäure, die nur durch eine kleine Menge einer oder mehrerer sehr leichtflüssiger und in Alkohol sehr leicht löslicher, ihr den Geruch nach den flüchtigen Säuren der Fettsäurenreihe ertheilender Säuren verunreinigt gewesen war.

Heintz hatte früher (1) beobachtet, dafs Stearin beim Erwärmen bei 51 bis 52° vorübergehend durchsichtig wird, wie er damals glaubte ohne zu schmelzen. Duffy zeigte später (2), dafs das Stearin wirklich bei 52° etwa vorübergehend schmilzt, und dann bei höherer Temperatur einen zweiten Schmelzpunkt, den des dauernden Schmelzens, hat. — Heintz (3) hat letzteres jetzt bestätigt gefunden. Da er es für möglich hielt, die Existenz zweier Schmelzpunkte bei dem Stearin möge darauf beruhen, dafs das bisher dargestellte noch nicht chemisch reines sei, suchte er solches darzustellen. Es gelang nicht, durch Umkrystallisiren des Stearins aus Aether ein Präparat zu erhalten, welches durch Verseifung eine Säure von dem Schmelzpunkt der reinen Stearinsäure gebe; die sich bildende Säure schmolz stets schon bei niedrigerer Temperatur. Heintz stellte defshalb nach Berthelot's Verfahren (4) durch langes (mehr als 20stündiges) Erhitzen gleicher Theile Stearinsäure und Glycerin, welche in eine mit Kohlensäure gefüllte Glasröhre eingeschmolzen waren, auf 200° Monostearin, und durch Erhitzen des letzteren in ganz gleicher Weise mit überschüssiger Stearinsäure auf 270°, Beseitigen der unverbundenen Stearinsäure mittelst Kalkhydrat und Aether, und Ausziehen des entstandenen Fetts mittelst heifsen Aethers ein Product dar, welches mit dem natürlichen Stearin übereinkam und auch zwei Schmelzpunkte, vorübergehendes Stearin.

(1) Jahresber. f. 1849, 342. — (2) Jahresber. f. 1852, 507. — (3) Pogg. Ann. XCIII, 431; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1854, 484; Ann. Ch. Pharm. XCII, 300; J. pr. Chem. LXIII, 168; Pharm. Centr. 1854, 777; Chem. Gaz. 1854, 461; Instit. 1855, 116. — (4) Jahresber. f. 1853, 452.

Schmelzen bei 55° und dauerndes Schmelzen bei 71°,6, zeigte. Durch Verseifung dieses künstlich dargestellten Stearins erhielt Heintz 95,50 pC. Stearinsäure und 10,22 pC. Glycerin (1); er betrachtet dieses künstliche und das natürliche Stearin als *Tristearin* (2), 2 $C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_3O$, $C_{36}H_{35}O_3$, nach welcher Formel sich bei der Verseifung 95,73 pC. Stearinsäure und 10,34 pC. Glycerin ($C_6H_8O_6$) bilden müssen.

Glycerin. Ueber die Darstellung des Glycerins und seine Anwendung als Arzneimittel machte Cap (3) Mittheilung; über die pharmaceutische Anwendung des Glycerins und sein Lösungsvermögen für verschiedene Substanzen theilten Cap und Garot (4) ihre Erfahrungen mit.

Nach Berthelot (5) verdampft das Glycerin bei 100° in erheblicher Menge und beginnt es bei 270° unzersetzt überzudestilliren. Nach demselben (6) wird das Glycerin bei — 40° gummiartig und fast fest.

Berthelot (7) hat seine Untersuchungen über die Verbindungen des Glycerins mit Säuren fortgesetzt, mehrere neue solche Verbindungen dargestellt und die Formeln für einzelne früher von ihm beschriebene berichtigt. Neu (in der im Jahresber. f. 1853, S. 452 angegebenen Weise) dargestellte Verbindungen sind folgende. *Trioleïn* $C_{114}H_{104}O_{12}$ $= 3\ C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\ HO$ ist eine neutrale Flüssigkeit, welche mit dem natürlich vorkommenden Oleïn identisch ist und durch die Einwirkung von Bleioxyd bei 100°

(1) Letzteres darf nach Heintz nur im luftverdünnten Raume getrocknet werden, da es bei 100 bis 110° bereits bemerkbar verdunstet Vgl. oben Berthelot's Angaben. — (2) Vgl. S. 449. — (3) J. pharm. [3] XXV, 81; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 237 — (4) J. pharm. [3] XXVI, 81; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 751. — (5) Ann. ch. phys. [3] XLI, 224. — (6) Ann. ch. phys. [3] XLI, 314. — (7) Compt. rend. XXXVIII, 668; Instit. 1854, 116; J. pharm. [3] XXV, 346; Ann. ph. nat. XXVI, 81; Ann. Ch. Pharm. XCII, 301; J. pr. Chem. LXII, 133; Pharm. Centr 1854, 401. Ausführlicher, zusammen mit den früheren Untersuchungen (vgl. Jahresber. f. 1853, 451) und mit den analytischen Belegen, in Ann. ch. phys. [3] XLI, 216; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 451.

schwierig zu Oelsäure und Glycerin wird. *Trivalerin* $C_{36}H_{32}O_{12} = 3\ C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\ HO$ ist eine neutrale, ölartige, unangenehm riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist und in Aether. *Tributyrin* $C_{30}H_{26}O_{12} = 3\ C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 6\ HO$ ist eine neutrale, ölartige, riechende Flüssigkeit von 1,056 spec. Gew. *Tribenzoycin* $C_{48}H_{20}O_{12} = 3\ C_{14}H_6O_4 + C_6H_8O_6 - 6\ HO$ ist ein neutraler, in weifsen Nadeln krystallisirbarer Körper. *Triacetin* $C_{18}H_{14}O_{12} = 3\ C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 6\ HO$ ist eine neutrale, riechende, in Wasser unlösliche, in verdünntem Weingeist leichtlösliche Flüssigkeit von 1,174 spec. Gew., welche bei der Verseifung 80,6 pC. Essigsäure und 43,1 pC. Glycerin ergab, während sich nach der angegebenen Formel 82,6 pC. Essigsäure und 42,2 pC. Glycerin berechnen. Der Analogie nach betrachtet Berthelot jetzt auch die früher als Tetrastearin, Tetramargarin, Tetrapalmitin bezeichneten und mit den natürlich vorkommenden Fetten als identisch betrachteten Verbindungen als *Tristearin* ($C_{114}H_{110}O_{12} = 3\ C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\ HO$), *Trimargarin*, *Tripalmitin*. — *Dichlorhydrin* $C_6H_6Cl_2O_2 = 2 \cdot ClH + C_6H_8O_6 - 4\ HO$ stellte er dar als ein neutrales, farbloses, in Wasser unlösliches Oel von starkem ätherartigem Geruch und 1,37 spec. Gew. Die früher als Acetidin beschriebene Verbindung erkannte Berthelot jetzt als *Diacetin* $C_{14}H_{12}O_{10} = 2\ C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 4\ HO$, und entsprechend die als Butyridin beschriebene als *Dibutyrin*. — Die von verschiedenen Säuren mit Glycerin unter Mitwirkung von Salzsäure gebildeten chlorhaltigen Präparate hält Berthelot jetzt für homogene Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung; die mit der Benzoësäure auf diese Art dargestellte Verbindung z. B. für *Benzochlorhydrin* $C_{20}H_{11}ClO_6 = C_{14}H_6O_4 + ClH + C_6H_8O_6 - 4\ HO$. — Bei längerem Erhitzen der Oxalsäure mit Glycerin auf 100° zerfällt erstere vollständig in sich entwickelnde Kohlensäure und Ameisensäure, welche letztere bei dem Glycerin, ohne jedoch sich mit ihm zu verbinden, zurückbleibt. — Eine den

Glycerin.

Glycerin. s. g. gemischten Aetherarten entsprechende Glycerinverbindung, das *Diäthylin* $C_{14}H_{16}O_6 = 2\ C_4H_5Br + C_6H_8O_6 - 2\ BrH$, stellte Berthelot dar durch 60stündiges Erhitzen von Glycerin, Bromäthyl und überschüssigem Kali in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100°, und nachheriges Destilliren der sich bildenden oberen Schichte, wo bei 191° das Diäthylin übergeht. Es ist ein farbloses, ziemlich leicht bewegliches, in Wasser gar nicht oder wenig lösliches, schwach ätherartig und etwas an Pfeffer erinnernd riechendes Oel von 0,92 spec. Gew.; beim Auftröpfeln auf glühenden Kalk scheint es Acroleïn zu bilden, bei Destillation mit einer Mischung von Schwefelsäure und Buttersäure bildet es butters. Aethyl.

Berthelot bespricht noch die Analogieen zwischen den Glycerinverbindungen und den Aetherarten, die Uebereinstimmungen in der Bildung, welche unter Elimination von Wasser vor sich geht, und in der Zersetzung, z. B. durch Kali, und die Verschiedenheiten, sofern das Glycerin mit derselben Säure in mehreren Verhältnissen neutrale Verbindungen bilden kann. Diese Verbindungen sind möglich zwischen 1 Aeq. Glycerin und 1 Aeq. Säure unter Elimination von 2 Aeq. Wasser, 2 Aeq. Säure unter Elimination von 2 oder 4 (vielleicht auch stets derselben Anzahl) Aeq. Wasser, 3 Aeq. Säure unter Elimination von 6 Aeq. Wasser; in die letzte Categorie gehören die natürlich vorkommenden Fette.

Zur Bereitung des zuerst von Sobrero (1) dargestellten *Nitroglycerins* (Glonoïns) empfehlen E. Praeger und C. Bertram (2), einer Mischung von 2 Th. rauchender Schwefelsäure und 1 Th. concentrirter Salpetersäure allmälig 1/8 Th. möglichst entwässertes Glycerin zuzusetzen, nach dem Erkalten mit 100 Th. Wasser zu verdünnen, das sich in ölartigen Tropfen abscheidende Nitroglycerin zu waschen,

(1) Compt. rend. XXIV, 247; Ann. Ch. Pharm. LXIV, 398. — (2) Zeitschr. Pharm. 1854, 50.

in Aether zu lösen, mit geschmolzenem Chlorcalcium zu schütteln, die Flüssigkeit zu filtriren und den Aether in gelinder Wärme zu verflüchtigen. — Williamson (1) hat über das Nitroglycerin Folgendes mitgetheilt. Durch langsames Eintröpfeln von Glycerin in eine Mischung gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure dargestellt, ist es schwerer als Wasser, etwas löslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Da es sich leicht, schon beim Trocknen im luftverdünnten Raum, zersetzt, wurde das Volumverhältnifs des aus Nitroglycerin sich bildenden Stickgases und Kohlensäuregases untersucht und nahe wie 1 zu 2 gefunden, wonach sich für das Nitroglycerin die Formel $C_6H_5(NO_4)_3O_6 = C_6H_8O_6 + 3\ NO_5 - 3\ HO$ ergiebt Bei dem Kochen dieser Verbindung mit concentrirter Kalilösung bildet sich Glycerin und salpeters. Kali. Glycerin.

Ueber die Einwirkung des Jodphosphors PJ_2 (2) auf Glycerin haben Berthelot und Luca (3) Untersuchungen angestellt. Bei der Mischung gleicher Theile Jodphosphor und Glycerin tritt bald heftige Einwirkung ein, unter Entwicklung von Propylengas C_6H_6, und Ueberdestilliren von Wasser und von Jodpropylen C_6H_5J, während in der Retorte unzersetztes Glycerin, Jod, eine kleine Menge einer jodhaltigen organischen Verbindung, Sauerstoffverbindungen des Phosphors und eine Spur von rothem Phosphor zurück bleiben. Werden auf 1 Th. Jodphosphor nur 0,64 oder weniger Th. Glycerin angewendet, so bleibt in der Retorte eine schwarze, nicht flüchtige, unlösliche Masse zurück. Auf je

(1) London R. Soc. Proceed. VII, 130; Phil. Mag. [4] VIII, 548; Chem. Gaz. 1854, 340; Ann. Ch. Pharm. XCII, 305; Pharm. Centr. 1854, 799; J. pr. Chem. LXIV, 56; Instit. 1855, 117. Die Versuche sind auch von Railton veröffentlicht worden (Chem. Soc. Qu. J. VII, 222; J. pr. Chem. LXIV, 176). — (2) Ueber die Darstellung desselben vgl. Jahresber. f. 1850, 271. — (3) Compt. rend. XXXIX, 745; J. pr. Chem. LXIV, 193. Ausführlich Ann. ch. phys. [3] XLIII, 257; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 306.

Glycerin. 1 Aeq. Jodphosphor bilden sich bei dieser Zersetzung, bei wechselnden Mengen des zugesetzten Glycerins, 1 Aeq. Jodpropylen und 4 Aeq. Wasser (die Hälfte des Jodgehalts des angewendeten Jodphosphors bleibt unter verschiedenen Formen, gröfstentheils in freiem Zustande, im Rückstand); die Bildung des Propylengases ist eine secundäre, da zur Erlangung von 1 Aeq. desselben 9 bis 18 Aeq. Jodphosphor angewendet werden müssen. Berthelot und Luca geben für die Zersetzung des Glycerins durch Jodphosphor die Gleichung $2\,C_6H_8O_6 + PJ_2 = C_6H_5J + 4\,HO + J + (C_6H_8O_6 + PO_3 - HO)$, wo der eingeklammerte Theil der Gleichung die Sauerstoffverbindungen des Phosphors mit dem überschüssigen Glycerin verbunden oder gemengt ausdrückt; sie betrachten die Zersetzung selbst als auf der reducirenden Einwirkung des Jodphosphors PJ_2 beruhend. — Das Meiste des bei dieser Zersetzung Uebergehenden ist *Jodpropylen* C_6H_5J; bei dem Rectificiren des Destillats wird dieses, als das bei 101° Uebergehende, rein erhalten. Es ist eine farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether lösliche Flüssigkeit von ätherartigem, dann lauchartigem Geruch und 1,789 spec. Gew. bei 16°, welche sich bei Einwirkung von Luft und Licht rasch bräunt und dann heftig reizende Dämpfe verbreitet. Mit wässerigem Ammoniak 40 Stunden lang auf 100° erhitzt wird das Jodpropylen zersetzt, unter Bildung von jodwasserstoffs. Propylamin und anderen Körpern (1). Rauchende Salpetersäure zersetzt das Jodpropylen sogleich unter Ausscheidung von Jod; Schwefelsäure wirkt erst beim Erwärmen ein, wo das Jodpropylen verkohlt und etwas Propylengas entwickelt wird. Mit Wasserstoff im Entstehungszustand in Berührung, z. B. mit etwas Zink und verdünnter Schwefelsäure schwach erwärmt, wird das Jodpropylen zu Propylengas ($C_6H_5J + 2\,Zn + HO = C_6H_6 + ZnJ + ZnO$), ebenso bei Einwirkung von Quecksilber und verdünnter

(1) Vgl. Propylamin in dem Bericht über organische Basen.

Schwefelsäure oder besser concentrirter Salzsäure ($C_6H_5J + ClH + 4 Hg = C_6H_6 + Hg_2J + Hg_2Cl$) (1). — Das *Propylengas* C_6H_6 riecht eigenthümlich, gleichsam phosphorartig, dem ölbildenden Gas ähnlich, und schmeckt süfslich und erstickend; sein spec. Gew. wurde gefunden = 1,498 (für eine Condensation auf 4 Volume berechnet es sich = 1,478); es bleibt bei — 40° gasförmig, wird jedoch unter starkem Druck (2) (anscheinend schwieriger als Ammoniakgas, leichter als Kohlensäuregas) condensirt. Wasser absorbirt davon $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{10}$ seines Volums, wasserfreier Alkohol das 12- bis 13 fache, krystallisirbare Essigsäure das 5 fache. Es wird durch rauchende oder concentrirte Schwefelsäure vollständig absorbirt. Brom absorbirt es unter Verbindung. Mit Jod auf 50 bis 60° erwärmt oder dem Sonnenlicht ausgesetzt bildet es eine (durch Schütteln mit etwas Kali zu reinigende) farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit $C_6H_6J_2$ von 2,490 spec. Gew. bei 18°,5, welche durch Einwirkung der Luft und namentlich des Lichtes bald zersetzt und gefärbt wird; diese Verbindung $C_6H_6J_2$ wird bei — 10° nicht fest und giebt beim Erhitzen mit Kali und Weingeist wieder Propylengas.

Glycerin.

Berthelot und Luca (3) untersuchten auch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycerin. Wird mit

(1) Berthelot und Luca gründen hierauf folgende Vorschrift zur Darstellung gröfserer Mengen Propylengas. 50 Grm. Jodphosphor (dargestellt durch Auflösen von Phosphor und dem 8fachen Gewicht Jod in Schwefelkohlenstoff und Eindampfen in einem Kohlensäurestrom) werden mit 50 Grm. syrupdickem Glycerin in einer Retorte gemischt und die Einwirkung durch schwache Erwärmung eingeleitet; in die abgekühlte Vorlage gehen etwa 30 Grm. Jodpropylen über, welche in einem kleinen Kolben mit 150 Grm. Quecksilber und 50 bis 60 Grm. rauchender Salzsäure gelinde erwärmt werden, wo sich ungefähr 3 Liter Propylengas entwickeln. — (2) Nach der im Jahresber. f. 1850, 63 beschriebenen Methode. — (3) Compt. rend. XXXIX, 748; Instit. 1854, 358; J. pr. Chem. LXIV, 197. Ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XLIII, 279; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 311.

Jodwasserstoffgas gesättigtes Glycerin in eine Glasröhre eingeschmolzen während 40 Stunden auf 100° erhitzt und das Product mit Kali und mit Aether behandelt, so erhält man eine als *Jodhydrin* bezeichnete goldgelbe, syrupartige Flüssigkeit von süfsem Geschmack, 1,783 spec. Gew. und der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}JO_{6} = 2C_{6}H_{8}O_{6} + JH - 6HO$. Das Jodhydrin löst etwa $1/_{5}$ seines Volums an Wasser, ohne sich jedoch selbst in Wasser zu lösen; es ist löslich in selbst verdünntem Weingeist und namentlich in Aether; es ist nicht flüchtig; es verbrennt ohne Rückstand unter Entwicklung von Joddämpfen. Es wird durch wässeriges Kali bei 100° nur äufserst langsam zersetzt, wobei aufser einer dem Glycerin ähnlichen oder damit identischen Substanz und Jodkalium noch eine in Aether lösliche, ziemlich flüchtige, Flüssigkeit $C_{6}H_{5}O_{3} = C_{6}H_{8}O_{6} - 3 HO$ entsteht. — Berthelot und Luca halten es für möglich, dafs das Jod im Leberthran als Jodhydrin oder in einer ähnlichen Form enthalten sei.

Pottwallfett. Hofstädter (1) hat das Fett des Kopfes des Pottwall's (*Physeter macrocephalus Shaw*) untersucht. Aus der dunkel-röthlichbraunen breiartigen Masse schied sich bei längerem Stehen ein festes Fett in perlmutterglänzenden Blättchen ab, welches nach dem Abfiltriren des flüssigen Fetts, Auspressen und wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt (54°,5) und die übrigen Eigenschaften des Wallraths ergab. — Das flüssige, noch viel Wallrath aufgelöst enthaltende Fett wurde mit Kali verseift (wo neben Ammoniak eine geringe Menge einer nach Häringslake riechenden Base überging) und die Seife mit Chlornatrium ausgesalzen (in der von der Seife getrennten Flüssigkeit konnte nur eine sehr geringe Menge von Glycerin nachgewiesen werden). Die Seife wurde in Alkohol gelöst, aus der heifs filtrirten Lösung der Alkohol abdestil-

(1) Wien. Acad. Ber. XII, 765; Ann. Ch. Pharm. XCI, 177; Pharm. Centr. 1854, 808; Chem. Gaz. 1854, 465.

lirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, die milchige Seifenlösung mit Ammoniak versetzt und mit essigs. Bleioxyd in der Kälte gefällt. Das niedergeschlagene Bleisalz wurde nach dem Trocknen mit kaltem Aether digerirt, und die ätherische Lösung des öls. Bleioxyds von dem die festen Säuren enthaltenden Bleisalze getrennt. Aus der ätherischen Lösung wurde der Aether zum Theil abdestillirt, das Bleisalz mittelst Salzsäure zerlegt, die ätherische Lösung der Oelsäure mit Ammoniak versetzt und durch Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag wurde ausgewaschen (wobei er durch Luftzutritt zusammenballte und sich äufserlich bräunte) und im leeren Raum getrocknet, dann zur Befreiung von Wallrath und Aethal mit kaltem Aether geschüttelt, so lange dieser etwas aufnahm, mit 93 procentigem Alkohol ausgekocht (1) und die Lösung kochend heifs filtrirt, aus welcher sich beim Abkühlen der gereinigte öls. Baryt als weifses Pulver ausschied, das bei Abschlufs der Luft abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen und im leeren Raum getrocknet wurde. Wiederholt mit diesen Vorsichtsmafsregeln aus Alkohol unkrystallisirt ergab dieser öls. Baryt die Zusammensetzung BaO, $C_{32}H_{29}O_3$. Die darin enthaltene Oelsäure $C_{32}H_{30}O_4$ bezeichnet Hofstädter als *Physetölsäure*. Aus dem Barytsalz durch Kochen mit Weinsäure abgeschieden ist dieselbe farb- und geruchlos; sie schmilzt bei 30° und erstarrt bei 28°; bei 100° verändert sie sich unter Aufnahme von Sauerstoff, färbt sich gelblich, nimmt einen thranigen Geruch an und schmilzt dann bei 26°,5. Durch salpetrige Säure schien sie nicht verändert zu werden, und bei der trocknen Destillation keine Fettsäure zu bilden.

Pottwallfett.

(1) Ungelöst blieb das Barytsalz der veränderten Oelsäure als braune schmierige Masse, aus welcher Salzsäure eine braune dickliche, nach Thran riechende, saure Flüssigkeit abschied, die bei der trockenen Destillation keine Fettsäure gab.

Wallrath.

Heintz (1) hat, im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen (2), wiederholt die bei Verseifung des Wallraths entstehenden Säuren bearbeitet. Er ist jetzt, wo er diese Säuren durch fractionirte Fällung und Umkrystallisiren möglichst von einander zu trennen suchte, zu dem Resultate gekommen, auch der Wallrath gebe, wie andere Fette (3), bei der Verseifung nur Säuren von der allgemeinen Formel $C_{4n}H_{4n}O_4$. Als solche fand er jetzt Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$, Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$, Myristinsäure $C_{28}H_{28}O_4$ und Laurostearinsäure $C_{24}H_{24}O_4$; die früher angenommenen Säuren Cetinsäure $C_{30}H_{30}O_4$ und Cocinsäure $C_{26}H_{26}O_4$ erkannte er als Gemische von mindestens zwei der vier ersteren fetten Säuren.

Genauer untersuchte Heintz jetzt noch die Myristinsäure und die Laurostearinsäure, wie auch die Salze derselben; die letzteren stellte er in der Weise dar, welche früher für die Salze der Stearinsäure (4) ausführlicher mitgetheilt und auch für die Bereitung der Salze der Palmitinsäure (5) von Heintz befolgt wurde.

Die *Myristinsäure* $C_{28}H_{28}O_4$ gleicht im Aussehen der Palmitinsäure; sie schmilzt bei 53°,8 und erstarrt beim Erkalten schuppig-krystallinisch; sie löst sich in Alkohol etwas leichter als die Palmitinsäure und scheidet sich aus der hinreichend aber nicht allzu stark concentrirten Lösung in perlmutterartig glänzenden Blättchen zum Theil wieder ab (6). Ihre Aethylverbindung $C_{32}H_{32}O_4$ entsteht leicht

(1) Pogg. Ann. XCII, 429. 588; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1854, 207; Ann. Ch. Pharm. XCII, 291; J. pr. Chem. LXII, 349. 482; LXIII, 162; Pharm. Centr. 1854, 585; Phil. Mag. [4] IX, 74; J. pharm. [3] XXVI, 313; Instit. 1854, 405. — (2) Jahresber. f. 1852, 503. 506. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 448. — (4) Jahresber. f. 1852, 516 f. — (5) Jahresber. f. 1853, 446. — (6) Wie die Benzoësäure-Stearinsäure (vgl. S. 446) stellte Malerba (Ann. Ch. Pharm. XCI, 104) auch die *wasserfreie Benzoësäure-Myristinsäure* dar; dieselbe scheidet sich aus der Lösung in siedendem Aether beim Abkühlen in glänzenden, bei 38° schmelzenden Blättchen ab.

beim Einleiten von trocknem salzs. Gas in eine siedendheifse Lösung der Säure in absolutem Alkohol, und scheidet sich beim Erkalten oder Verdunsten des Alkohols als Flüssigkeit ab, welche bei starkem Abkühlen schöne grofse harte, leicht zu farbloser Flüssigkeit schmelzende Krystalle bildet. Das Silbersalz bildet ein schneeweifses unkrystallinisches Pulver, welches sich am Licht nur wenig grau färbt, und noch nicht bei 100°, aber bei stärkerer Hitze ohne vorher zu schmelzen zersetzt wird. Das Bleisalz ist ein weifses lockeres unkrystallinisches Pulver, schmilzt zwischen 110 und 120° zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt dann zu einer weifsen undurchsichtigen unkrystallinischen Masse. Das Kupfersalz ist ein bläulichgrünes, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver, welches sich etwas über 100° dunkler blaugrün färbt und ohne eigentlich zu schmelzen zusammensintert. Das Barytsalz ist ein weifses perlmutterglänzendes, sehr leichtes, aus mikroscopischen Blättchen bestehendes Pulver, welches beim Erhitzen vor dem Schmelzen zersetzt wird. Diese Salze haben die Zusammensetzung RO, $C_{28}H_{27}O_3$. Das Magnesiasalz ist ein lockeres, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver, lufttrocken MgO, $C_{28}H_{27}O_3 + 3$ HO, sintert über 100° allmälig zusammen, wird bei 140° wasserfrei, durchsichtig, aber nicht flüssig, und zersetzt sich stärker erhitzt noch vor dem eigentlichen Zusammenfliefsen. Wallrath.

Die *Laurostearinsäure*, $C_{24}H_{24}O_4$ ist fest, fast durchscheinend, schuppig-krystallinisch; sie schmilzt bei 43°,6; auch aus der Lösung in starkem Alkohol kann sie bei 0° herauskrystallisiren. Das Silbersalz ist weifs, aus mikroscopischen Nadeln bestehend, färbt sich am Licht kaum merklich grau, und zersetzt sich beim Erhitzen vor dem Schmelzen. Das Bleisalz ist ein weifses, sehr lockeres, unkrystallinisches, bei 110 bis 120° schmelzendes Pulver, und erstarrt nach dem Schmelzen zu einer opaken unkrystallinischen Masse. Das Barytsalz ist ein feines, weifses, leichtes, perlmutterglänzendes, aus mikroscopischen Blättchen

Wallrath. bestehendes Pulver, und zersetzt sich beim Erhitzen vor dem Schmelzen. Für diese Salze wurde die Zusammensetzung RO, $C_{24}H_{23}O_3$ festgestellt (1).

Den Umstand, dafs Heintz bei der Untersuchung der Säuren aus dem Wallrath Säureportionen von niedrigerem Schmelzpunkt, als dem der am leichtesten schmelzbaren reinen Säure erhalten hatte, klärte derselbe auf durch Feststellung der Thatsache, dafs Gemische mehrerer Säuren einen bedeutend erniedrigten Schmelzpunkt zeigen können. Aus den von Heintz mitgetheilten Tabellen, wo er auch die Erstarrungspunkte von Mischungen und die Art des Erstarrens angegeben hat, können wir auszugsweise nur hervorheben, welches die Schmelzpunkte (*S*) von Mischungen der Stearinsäure (*A*), Palmitinsäure (*B*), Myristinsäure (*C*) und Laurostearinsäure (*D*) in den angegebenen Gewichtsverhältnissen sind :

A	*B*	*S*	*B*	*C*	*S*	*C*	*D*	*S*	*A*	*C*	*S*	*B*	*D*	*S*	*A*	*D*	*S*
100	0	69°,2	100	0	62°	100	0	53°,8	0	100	53°,8	0	100	43°,6	0	100	43°,6
90	10	67,2	95	5	61,1	90	10	51,8	10	90	51,7	10	90	41,5	10	90	41,5
80	20	65,3	90	10	60,1	80	20	49,6	20	80	47,8	20	80	37,1	20	80	38,5
70	30	62,9	80	20	58	70	30	46,7	30	70	48,2	30	70	38,3	30	70	43,4
60	40	60,3	70	30	54,9	60	40	43	40	60	50,4	40	60	40,1	40	60	50,8
50	50	56,6	60	40	51,5	50	50	37,4	50	50	54,5	50	50	47	50	50	55,8
40	60	56,3	50	50	47,8	40	60	36,7	60	40	59,8	60	40	51,2	60	40	59,0
35	65	55,6	40	60	47	30	70	35,1	70	30	62,8	70	30	54,5	70	30	62,0
32,5	67,5	55,2	35	65	46,5	20	80	38,5	80	10	65	80	20	57,4	80	20	64,7
30	70	55,1	32,5	67,5	46,2	10	90	41,3	90	10	67,1	90	10	59,8	90	10	67,0
20	80	57,5	30	70	46,2	0	100	43,6	100	0	69,2	100	0	62	100	0	69,2
10	90	60,1	20	80	49,5												
0	100	62	10	90	51,8												
			0	100	53,8												

Hinsichtlich der allgemeineren Ausdrücke, welche Heintz für die Veränderung des Schmelzpunktes durch

(1) Delffs (in der S. 25 angef. Abhandl.) untersuchte das laurostearins. Aethyl (über die physikalischen Eigenschaften vgl. S. 26), welches er durch Einwirkung von salzs. Gas auf die weingeistige Lösung der Laurostearinsäure, Waschen, Entwässern mittelst Chlorcalciums und Rectificiren darstellte. Es riecht obstartig, ist fast unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist, nach allen Verhältnissen mischbar mit Aether. Die Analysen desselben führten zu der Formel $C_{28}H_{28}O_4$, wonach Delffs, auch an Overbeck's Untersuchungen über das Laurostearon (Jahresber. f. 1852, 502) erinnernd, die Formel $C_{24}H_{24}O_4$ für die Laurostearinsäure annimmt.

Mischung giebt, verweisen wir auf die Abhandlung und bemerken nur noch, dafs die Mischungen mit den niedrigsten Schmelzpunkten sich keineswegs als chemische Verbindungen betrachten lassen. Wallrath.

Eine Mischung von 20 Theilen des bei 46°,2 schmelzenden Gemisches von Myristinsäure und Palmitinsäure mit den neben *a* angegebenen Mengen Stearinsäure zeigte den Schmelzpunkt *S* :

a	1	2	3	4	5	6	7	8
S	45°,2	44°,5	44°	43°,8	44°,6	45°,4	46°	46°,5

Eine Mischung von 20 Theilen des bei 35°,1 schmelzenden Gemisches von Myristinsäure und Laurostearinsäure mit den neben *b* angegebenen Mengen Palmitinsäure zeigte den Schmelzpunkt *S* :

b	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
S	33°,9	33°,1	32°,2	32°,7	33°,7	34°,6	35°,3	36°	37°,3	38°,8

Heintz benutzt die über die Schmelzpunkte der reinen Säuren und ihrer Mischungen gewonnenen Resultate zur Beurtheilung, in wie fern einige bei der Verseifung von fettartigen Substanzen erhaltenen Säuren, deren Formeln nicht durch $C_{4n}H_{4n}O_4$ ausdrückbar sind, Mischungen mehrerer Säuren sein mögen. Als solche Gemenge betrachtet er namentlich Brodie's Cerotinsäure (1), die aus dem Behenöl erhaltenen festen fetten Säuren (2), die aus der Bogbutter erhaltene Säure (3), die Palmitonsäure von Schwarz (4), die Stillistearinsäure (5), die Solanostearinsäure (6), die als Cocinsäure benannten Säuren (7). Er bestreitet endlich noch die Resultate, zu welchen Pohl (8) durch die Discussion der früheren Analysen verschiedener fetter Säuren gekommen war.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 702. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 569. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 520. — (4) Ann. Ch. Pharm. LX, 58; Berzelius' Jahresber. XXVI, 430. — (5) Jahresber. f. 1850, 405. — (6) Jahresber. f. 1852, 523. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 560; f. 1852, 505. — (8) Jahresber. f. 1853, 450.

Wallrath. Heintz suchte auch den früher (1) bei der Verseifung des Wallraths erhaltenen und damals als $C_{18}H_{18}O_2$ betrachteten leicht schmelzbaren Körper genauer zu studiren, erhielt ihn aber in zu geringer Menge, als dafs er ihn hätte im reinen Zustande darstellen können. Doch fand er bestätigt, dafs dieser indifferente Körper (in welchem er jetzt im Mittel 77,84 pC. Kohlenstoff und 13,35 pC. Wasserstoff fand) nicht in die Reihe der Alkohole gehört, sondern gleich viel Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff enthält.

Heintz (2) hat auch nochmals die bei der Verseifung des Wallraths entstehenden alkoholartigen Substanzen untersucht, von welchen er schon früher von dem eigentlichen Aethal $C_{32}H_{34}O_2$ das Stethal $C_{36}H_{38}O_2$ unterschieden hatte (3). Da sich diese Substanzen durch Umkrystallisiren nicht isoliren lassen, verwandelte Heintz den in Alkohol löslicheren Theil des rohen Aethals (nachdem er ihn durch Einwirkung heifser alkoholischer Kalilösung und nachherigen Zusatz von Wasser von fetten Säuren befreit hatte) durch Einwirkung von innig beigemischtem überschüssigem Kali-Kalk bei 275° (wo die Wasserstoffentwicklung sich beendigte, so dafs weitere Temperaturerhöhung sie nicht nochmals beginnen liefs) in die entsprechenden Säuren, und unterschied unter diesen durch fractionirte Fällung und Umkrystallisiren Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$, Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$, Myristinsäure $C_{28}H_{28}O_4$ und Laurostearinsäure $C_{24}H_{24}O_4$. Er nimmt hiernach als alkoholartige Verseifungsproducte des Wallraths an : *Stethal* $C_{36}H_{38}O_2$, *Aethal* $C_{32}H_{34}O_2$, *Methal* $C_{28}H_{30}O_2$ und *Lethal* $C_{24}H_{26}O_2$.

Olivenöl. Collett (4) hat — zur Entscheidung der Frage, ob Chevreul's Margarinsäure als eine Mischung von Palmitin-

(1) Jahresber. f. 1852, 504. — (2) Pogg. Ann. XCIII, 519; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1854, 562; J. pr. Chem. LXIII, 364; Pharm. Centr. 1854, 907; Ann. Ch. Pharm. XCII, 299. — (3) Jahresber. f. 1852, 506. — (4) Das chem. Labor. d. Univ. Christiania (1854), S. 86; J. pr. Chem. LXIV, 108.

säure und Stearinsäure zu betrachten sei — die Margarinsäure aus einem Körper darzustellen gesucht, in welchem bisher keine Stearinsäure nachgewiesen war, und in dieser Richtung die feste fette Säure des Olivenöls untersucht. Die Lösung der mit Olivenöl bereiteten Seife wurde mit essigs. Bleioxyd gefällt, aus dem Niederschlag das öls. Bleioxyd mittelst Aether ausgezogen, das in Aether unlösliche Bleisalz mittelst Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene feste Säure aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Sie zeigte den constanten Schmelzpunkt 60° und eine mit der Formel $C_{32}H_{32}O_4$ übereinstimmende Zusammensetzung; das Baryt- und das Silbersalz ergaben die Zusammensetzung RO, $C_{32}H_{31}O_3$. Collett ist hiernach der Ansicht, Margarinsäure und Palmitinsäure seien identisch, und erstere keineswegs eine Mischung von Stearinsäure und Palmitinsäure; er hebt hervor, dafs auch Varrentrapp's Analysen der Margarinsäure, nach dem neueren Aequivalentgewicht des Kohlenstoffs berechnet, mit der Formel $C_{32}H_{32}O_4$ übereinstimmen. Er glaubt, dafs für die Säure von dieser Zusammensetzung die ältere Benennung Margarinsäure beizubehalten sei (1). Olivenöl.

Heintz (2) erinnert dagegen, dafs die reine Palmitinsäure bei 62° schmilzt, und dafs schon nach seiner früheren Untersuchung die bei 60° schmelzende s. g. Margarinsäure sich nicht durch Umkrystallisiren, wohl aber durch fractionirte Fällung in Stearinsäure und Palmitinsäure zerlegen läfst; was die Benennung betrifft, ist er der Ansicht, dafs der Säure $C_{32}H_{32}O_4$ besser der Name Palmitinsäure verbleibe, unter welchem sie zuerst im reinen Zustande beschrieben wurde. Er führt aufserdem vorläufig einige Resultate einer von Hetzer über die feste fette Säure des Olivenöls begonnenen Untersuchung an, wonach dieser aus demselben bei 62° schmelzende Palmitinsäure erhielt (schon

(1) Dieselbe Ansicht spricht auch Berthelot aus (Ann. ch. phys. [3] XLI, 238). — (2) J. pr. Chem. LXIV, 111.

durch blofses Umkrystallisiren, ohne dafs jedoch die Oelsäure vorher beseitigt worden wäre, welche letztere nach Heintz' Vermuthung die der Palmitinsäure beigemischte andere Säure im Alkohol gelöst bleiben liefs). Er vermuthet, dafs wohl auch noch Stearinsäure unter den Verseifungsproducten des Olivenöls nachgewiesen werde.

Palmöl. Pohl (1) fand den Schmelzpunkt verschiedener Sorten Palmöl zwischen 24°,8 und 35°,1 verschieden; bei länger aufbewahrtem den Schmelzpunkt der oberen, der Einwirkung der Luft ausgesetzten Schichten bei 42°,2, den der unteren bei 36°,5. Das, auch ohne Zutritt von Luft und Licht, auf 246° erhitzt gewesene Palmöl (von 140° an bildeten sich saure Dämpfe) war nach dem Eingiefsen in Wasser schön gebleicht. Bei 300° beginnt das Palmöl unter Ausstofsung des Geruchs nach Acroleïn zu kochen; es wurden durch Destillation aus demselben 68 bis 74,6 pC. an fetten Säuren erhalten, deren Schmelzpunkt zwischen 43 und 50° lag.

Sesamöl. Pohl (2) hat ferner die Eigenschaften des Sesamöls mit denen des Olivenöls verglichen, um Anhaltspunkte zur Unterscheidung beider zu gewinnen.

Oel der Samen von Jatropha Curcas. J. Bouis (3) hat das aus den Samen von Jatropha Curcas (4) ausgeprefste Oel (*Huile de Médicinier*) untersucht. Es ist weifs, von 0,910 spec. Gew. bei 19°, bei — 8° butterartig erstarrend, geruchlos, in Alkohol fast unlöslich. Es verändert sich an der Luft nur wenig, absorbirt mit Sauerstoff in Berührung diesen nur langsam und wird dabei ganz klar. Beim Erhitzen liefert es neben anderen Producten auch Acroleïn und Fettsäure. Durch die Einwirkung von Untersalpetersäure wird es nicht fest, son-

(1) Wien. Acad. Ber. XII, 80; J. pr. Chem. LXIII, 240; Pharm. Centr. 1855, 1. — (2) Wien. Acad. Ber. XII, 98; J. pr. Chem. LXIII, 400; Pharm. Centr. 1854, 925. — (3) Compt. rend. XXIX, 923; Instit. 1854, 396; Pharm. Centr. 1854, 913; Chem. Gaz. 1854, 469. — (4) Die ganzen Samen enthalten 37, die geschälten 50 pC. Oel.

dern bleibt es taigartig. Durch die Einwirkung von Salpetersäure werden salpetrige Säure, Blausäure, flüchtige fette Säuren und Korksäure gebildet. Durch Kali wird es langsam verseift; durch Natron rascher, unter Bildung einer weifsen harten Seife. Den festeren Theil der aus der Seife abgeschiedenen fetten Säuren nennt Bouis *Isocetinsäure*; die so bezeichnete Masse schmolz bei 55°, krystallisirte aus Alkohol in glänzenden Blättchen und ergab die Zusammensetzung $C_{30}H_{30}O_4$; die damit dargestellte Aethyloxydverbindung war geruchlos, schmolz bei der Wärme der Hand und erstarrte bei 21°. Als nach dem Einleiten von schwefliger Säure in das Oel dieses 3 Monate sich selbst überlassen stehen blieb, schied sich Isocetinsäure (doch mit dem Schmelzpunkt 58°) aus; Bouis glaubt, dafs die aus der schwefligen Säure entstandene Schwefelsäure die Verseifung allmälig bewirkte. Bei monatelanger Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Oel, schneller beim Erwärmen in verschlossenen Gefäfsen, bilde sich *Isocetamid* $C_{30}H_{31}NO_2$, eine krystallisirbare weifse, bei 67° schmelzende Substanz, welche nur durch concentrirte Kalilösung unter Ammoniakentwicklung zersetzt wird. — Aufser der Isocetinsäure enthält das Oel noch eine flüssige Säure $C_{36}H_{34}O_6$. Oel der Samen von Jatropha Curcas.

Uricoechea (1) untersuchte ein in Neu-Granada als Heilmittel angewendetes, von der Myristica Otoba (ohne Zweifel durch Auspressen der Früchte) gewonnenes butterartiges Fett. Dasselbe schmolz bei 38°; es ergab im Wesentlichen dieselbe Zusammensetzung wie die gewöhnliche Muskatbutter. Durch Alkohol liefs sich daraus ein mit dem gewöhnlichen Myristicin identisches, bei 46° schmelzendes Fett erhalten. Bei der Verseifung ergab das Otobafett Glycerin; bei der Fällung der Seife mit essigs. Magnesia wurde von fetten Säuren im Wesentlichen nur Myristinsäure niedergeschlagen, und aus der überstehenden Flüssigkeit Fett der Myristica Otoba.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCI, 369; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 47; Pharm. Centr. 1854, 942.

fällte dann essigs. Bleioxyd einen Niederschlag, aus welchem eine ölförmige Säure abgeschieden werden konnte. — Bei der Fällung der Seifenlösung mit essigs. Magnesia wird auch ein eigenthümlicher, als *Otobit* bezeichneter Körper niedergeschlagen, welcher bei der Lösung der Myristinsäure in Alkohol ungelöst bleibt, und durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol und namentlich aus Aether leicht rein erhalten werden kann. Er bildet ansehnlich grofse, farblose, glasglänzende Prismen, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, schmilzt bei 133° und erstarrt krystallinisch, wenn er nicht über seinen Schmelzpunkt erhitzt wurde; seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{24}H_{13}O_5$.

Cacaobutter. Specht und Göfsmann (1) haben die Bestandtheile der (zwischen 29,5 und 30° schmelzenden) Cacaobutter untersucht. In dem durch Verseifen und Zersetzen der gebildeten Seife erhaltenen Gemenge fetter Säuren fanden sie, unter Anwendung der fractionirten Fällung behufs der Trennung der einzelnen Säuren, Stearinsäure als vorherrschenden Bestandtheil, Palmitinsäure und Oelsäure.

Ricinusöl. Staněk (2) hat den Rückstand untersucht, welchen Ricinusöl bei der bis zum Aufblähen und beginnender Gasentwicklung fortgesetzten Destillation hinterläfst. Die caoutchoucartige Masse ergab nach dem Ausziehen mit Weingeist und Trocknen bei 100° eine der Formel $C_{42}H_{34}O_5$ entsprechende Zusammensetzung. Durch Verseifen dieses Körpers, Zersetzen der Seife durch Chlorcalcium, Zerlegen des Kalksalzes durch Salzsäure, Lösen der abgeschiedenen Säure in kalihaltigem Wasser, Fällen der Lösung mit einfach-essigs. Bleioxyd, Zerlegen des in Alkohol vertheilten Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff und Verjagen des Alkohols unter Zusatz von Wasser wurde eine bernstein-

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 126. — (2) Wien. Acad. Ber. XII, 588; J. pr. Chem. LXIII, 138; Pharm. Centr. 1854, 613; Chem. Gaz. 1854, 381.

gelbe dickflüssige Säure erhalten, welche Staněk im reinen Zustand als $C_{36}H_{31}O_4$ betrachtet (je nach der Dauer des Trocknens bei 100° ergaben die Analysen den Formeln $C_{36}H_{34}O_7$ bis $C_{36}H_{29}O_2$ entsprechende Zahlen), und für deren Bleisalz (aus der Lösung der Säure in wässerigem Kali durch essigs. Bleioxyd gefällt und bei 100° getrocknet) er die Formel PbO, $C_{36}H_{30}O_3$ annimmt. Staněk bezeichnet diese Säure als *Pyroricinsäure* und hält die caoutchoucartige Masse, aus welcher er sie erhielt, für eine Verbindung von Pyroricinsäure mit Acryloxyd (er giebt die Gleichung $C_{42}H_{34}O_5 = C_{36}H_{30}O_3 + C_6H_4O_2$). Beim Erhitzen von pyroricins. Kali mit Natronkalk auf 260° entstehe Caprylsäure. Ricinusöl.

Th. H. Rowney (1) hat eine vorläufige Notiz über die Einwirkung von Ammoniak auf Oele und Fette veröffentlicht. Bei Einwirkung von Ammoniak auf Mandelöl und auf Ricinusöl bilden sich krystallinische Producte, im ersteren Falle $C_{36}H_{35}NO_2$, das Amid der Oelsäure, im letzteren Falle, wie Bouis (2) gefunden, $C_{36}H_{35}NO_4$, das Amid der Ricinölsäure. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Mandelöl und Ricinusöl, welche vorher durch Einleiten salpetriger Dämpfe zu festen Massen (Elaïdin und Palmin) umgewandelt sind, bilden sich krystallinische Verbindungen, welche mit den oben angegebenen isomer sind. Rowney vermuthet hiernach, dafs auch die aus Palmin erhaltene, von Playfair (3) als $C_{34}H_{33}O_6$ betrachtete Palminsäure mit der Ricinölsäure $C_{36}H_{34}O_6$ isomer sei, wie es auch die Elaïdinsäure und die Oelsäure $C_{36}H_{34}O_4$ sind. Einwirkung von Ammoniak auf Oele und Fette.

Nach Pisani (4) entsteht bei gelindem Erwärmen äquivalenter Gewichtsmengen Pikrinsäure und Phosphor- Pikrinsäure.

(1) Chem. Soc. Qu. J. VII, 200. — (2) Jahresber. f. 1852, 444. — (3) Phil. Mag. [3] XXIX, 475; Ann. Ch. Pharm. LX, 322. — (4) Compt. rend. XXXIX, 852; Instit. 1854, 388; J. pr. Chem. LXIV, 42; Ann. Ch. Pharm. XCII, 326; Chem. Gaz. 1854, 471.

Pikrinsäure. superchlorid unter heftiger Einwirkung *Chlorpikryl* oder *Chlortrinitrophenyl* $C_{12}H_2(NO_4)_3.Cl$; nach beendigter Entwicklung von Chlorwasserstoff und wenn etwas von dem zugleich gebildeten Phosphoroxychlorid übergegangen ist, nimmt man die Retorte vom Feuer, weil bei weiterem Erwärmen sich das Chlorpikryl unter Bildung einer harzartigen Substanz zersetzen würde, so dafs sich das Chlorpikryl und das Phosphoroxychlorid nicht durch Destillation von einander trennen lassen. Das Chlorpikryl ist fest, gelb, angenehm riechend, löslich in Alkohol und in Aether; mit Wasser giebt es Chlorwasserstoff und Pikrinsäure. — Wird das rohe (Phosphoroxychlorid beigemengt enthaltende) Chlorpikryl mit überschüssigem kohlens. Ammoniak in der Kälte angerieben, und die Masse mit siedendem Wasser behandelt, so bleibt *Pikramid* $C_{12}H_4(NO_4)_3N$ ungelöst. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt bildet dasselbe Krystallplatten, die im durchgelassenen Lichte dunkelgelb sind, im reflectirten violette Färbung zeigen; sein Pulver ist hellgelb. Es ist wenig löslich in Aether; beim Erhitzen zersetzt es sich ohne Detonation unter Entwicklung salpetriger Dämpfe und Hinterlassung eines kohligen Rückstands; beim Erhitzen mit wässerigem Kali entwickelt sich Ammoniak und bildet sich pikrins. Kali.

Stenhouse (1) hat die Einwirkung des Broms auf Pikrinsäure untersucht. — Pikrinsäure wurde mit Wasser und Brom in einem Apparat, wo das Verdampfende wieder verdichtet wurde und zurückflofs, mehrere Stunden lang erhitzt und das Brom in dem Mafse, als es verschwand, wieder ersetzt; es bildeten sich hierbei neben Bromwasserstoff *Brompikrin* $C_2Br_3(NO_4)$ und *Bromanil* $C_{12}Br_4O_4$; die in geringer, gegen das Ende der Operation zunehmender Menge sich entwickelnden Gase enthielten keine Kohlen-

(1) Phil. Mag. [4] VIII, 36; Ann. Ch. Pharm. XCI, 307; J. pr. Chem. LXII, 464; Pharm. Centr 1854, 619.

säure, sondern hauptsächlich Stickstoff und Oxydationsstufen desselben, namentlich Stickoxyd, wohl durch Zersetzung des Brompikrins gebildet. Stenhouse glaubt, dafs die Einwirkung im Wesentlichen entsprechend dem Schema $2C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + 28Br = C_{12}Br_4O_4 + 6C_2Br_3(NO_4) + 6HBr$ vor sich gehe. — Bei der Destillation der bei dieser Operation erhaltenen Producte geht *Brompikrin* (durch Brom gelb gefärbt) mit dem Wasser über und bildet eine untere Schichte; Waschen mit verdünnter Lösung von kohlens. Natron und Schütteln mit Quecksilber entzieht ihm das freie Brom; die so dargestellte, mittelst Chlorcalcium entwässerte Verbindung ergab indefs einen höheren Gehalt an Brom (85,1 bis 85,6 pC.), als der Formel $C_2Br_3(NO_4)$ entspricht, wie Stenhouse vermuthet durch Beimischung von Bromkohlenstoff C_2Br_4 (durch weiter gehende Zersetzung des Brompikrins entstanden), von welchem das Brompikrin, welches wasserfrei sich nicht ohne Zersetzung destilliren läfst, nicht befreit werden konnte. Reines Brompikrin erhielt Stenhouse nach dem für die Darstellung des Chlorpikrins angewendeten Verfahren (1) durch Destillation von Pikrinsäure mit einer Lösung von Bromkalk, Waschen des erhaltenen Brompikrins mit wässerigem kohlens. Natron, Schütteln mit Quecksilber und Entwässern mittelst Chlorcalcium, welches sich in dem Brompikrin nicht löst. Das auf letztere Art dargestellte Brompikrin ergab die Zusammensetzung $C_2Br_3(NO_4)$; es ist eine farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, dem Chlorpikrin äufserst ähnlich riechend; sein Dampf greift die Augen heftig an. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether; die alkoholische Lösung wird durch salpeters. Silberoxyd in der Kälte nach einiger Zeit, beim Erhitzen sogleich gefällt. Rasch erhitzt zersetzt sich das Chlorpikrin explosionsartig. — *Bromanil* bleibt nebst etwas

Pikrinsäure.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 589.

Pikrinsäure. unzersetzter Pikrinsäure bei der Destillation der durch Einwirkung von Brom auf Pikrinsäure entstandenen Producte im Rückstand; nach der Entfernung der Pikrinsäure durch wiederholtes Auskochen mit Wasser bleibt das Bromanil in rothgelben Krystallschuppen zurück. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es goldglänzende Krystallschuppen von der Zusammensetzung $C_{12}Br_4O_4$; erhitzt schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit und sublimirt es leicht zu schwefelgelben Krystallen; es ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether, ziemlich löslich in siedendem Alkohol. — Leitet man schweflige Säure zu in warmem Alkohol vertheiltem Bromanil, so tritt Lösung und Entfärbung ein; aus der concentrirten Flüssigkeit scheidet sich *Bromhydranil* $C_{12}Br_4H_2O_4$ in farblosen perlglänzenden Krystallen aus; es löst sich leicht in Alkohol und Aether, fast gar nicht in Wasser; erhitzt schmilzt es und sublimirt es leicht zu farblosen Blättchen. — Bromanil löst sich in warmer Kalilauge leicht mit Purpurfarbe, und bald scheiden sich braunrothe Nadeln von bromanils. Kali, im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet 2 KO, $C_{12}Br_2O_6$ + 2 HO, aus, welches in Wasser leicht löslich, in Kalilösung und in Alkohol fast unlöslich ist. Seine wässerige Lösung verhält sich zu Metallsalzen ähnlich, wie die des chloranils. Kalis. Aus seiner Lösung scheidet sich auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure allmälig die *Bromanilsäure* in röthlichen, nach dem Trocknen bronzefarbigen Krystallschuppen $C_{12}Br_2H_2O_8$ ab; sie ist in Wasser und in Alkohol mit Purpurfarbe, in Aether mit gelber Farbe löslich. Auch bei längerem Kochen des Bromanils mit Wasser scheint sich Bromanilsäure in geringer Menge zu bilden. — Leitet man zu in erwärmtem Alkohol vertheiltem Bromanil trockenes Ammoniakgas, so entsteht *Bromanilamid* $C_{12}N_2Br_2H_4O_4$; es bildet sich auch, doch in geringerer Menge, beim Erwärmen von Bromanil mit Alkohol und wässerigem Ammoniak. Es ist ein braunrothes, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Krystall-

pulver, welches unter theilweisem Verkohlen zu braunen Krystallen sublimirt. — Die rothbraune Lösung des Bromanils in starkem wässerigem Ammoniak giebt braunrothe Nadeln, welche bromanilams. Ammoniak zu sein scheinen; aus ihrer wässerigen Lösung wird bei vorsichtigem Zusatz von Schwefelsäure die *Bromanilamsäure* in fast schwarzen Nadeln ausgeschieden, während bei stattfindender Erhitzung Entfärbung eintritt, und Krystalle vom Ansehen der Bromanilsäure ausgeschieden werden.

Styphnins. Ammoniak krystallisirt nach Schabus (1) monoklinometrisch, mit den Flächen $\infty P . (\infty P \infty) . \infty P \infty . (P \infty) . - P . + P . - P \infty$, und mit dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 1,6609 : 2,0902 (Winkel der beiden ersteren Axen = 76°52′); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P$ = 104°32′, $(P \infty) : (P \infty)$ = 130°2′. Die Krystalle sind unvollkommen spaltbar parallel $\infty P \infty$. — *Styphnins. Kupferoxyd-Ammoniak* krystallisirt nach Schabus (2) triklinometrisch. Styphninsäure.

Für die Verbindung der Harnsäure mit Schwefelsäure hatte Fritzsche (3) die Zusammensetzung $C_{10}H_4N_4O_6 + 8 (SO_3, HO)$ gefunden. Dessaignes (4) untersuchte die Krystalle, welche man durch allmäliges Eintragen von Harnsäure in auf 100° erwärmte Schwefelsäure bis zur Sättigung, langsames Erkaltenlassen, Abgiefsen der braunen Flüssigkeit von der entstandenen krystallinischen Masse und Zusetzen eines gleichen Volums frischer Schwefelsäure, Erwärmen bis zur völligen Lösung und langsames Erkaltenlassen erhält, und fand für die so erhaltenen durchsichtigen Krystalle (nach dem Trocknen zwischen porösen Platten) die Zusammensetzung $C_{10}H_4N_4O_6 + 6 (SO_3, HO)$. Harnsäure.

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 160. — (2) Daselbst, 194. — (3) Vgl. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., V, 524 f. — (4) J. pharm. [3] XXV, 31.

Parabansäure.

Die Parabansäure krystallisirt nach Schabus (1) monoklinometrisch, mit den Flächen + P . — P . 0 P . + P ∞ . — P ∞ . (∞ P ∞) und mit dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,6646 : 0,4873 (Winkel der beiden ersteren = 81°39′); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist — P : — P = 120°52′; 0 P : — P ∞ = 129°18′; — P ∞ : + P ∞ = 113°0′; 0 P : + P ∞ = 117°42′. Die Krystalle sind leicht spaltbar parallel (∞ P ∞).

Hippursäure.

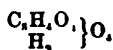
Schlofsberger (2) hat in Hautschuppen bei Ichthyose die Anwesenheit freier Hippursäure erkannt.

Strecker (3) hatte die Hippursäure $C_{18}H_9NO_6$ als eine Amidverbindung der Säure $C_{18}H_8O_8$ betrachtet und letztere durch Einwirkung von Stickoxydgas auf die in cencentrirter Salpetersäure gelöste Hippursäure dargestellt; später hatten Strecker und Socoloff (4) diese Säure $C_{18}H_8O_8$, in derselben Weise dargestellt und nun als *Benzoglycolsäure* bezeichnet, näher untersucht. Göfsmann (5) erhielt diese Säure aus der Hippursäure in folgender Weise. Ein langsamer Strom von Chlorgas wird in der Kälte in eine Lösung von Hippursäure in ziemlich verdünnter überschüssiger Kalilauge eingeleitet, wo sich Stickgas entwickelt, nach beendigter Gasentwicklung die Flüssigkeit zum Austreiben der unterchlorigen Säure vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt, in gelinder Wärme concentrirt, und mit verdünnter Salzsäure versetzt, wo bei richtiger Concentration der Flüssigkeit dieselbe zu einem krystallinischen Brei von Benzoglycolsäure wird, die man entweder nach Strecker und Socoloff's Verfahren durch Darstellen des Kalksalzes und Zerlegen desselben oder in der Art reinigt, dafs man die Säure in Aether löst, die Lösung in ein Kölbchen über

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 168. — (2) Ann. Ch. Pharm. XC, 378. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 584. — (4) Jahresber. f. 1851, 456. — (5) Ann. Ch. Pharm. XC, 181; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 88; Pharm. Centr. 1854, 672.

eine verhältnifsmäfsig geringe Wasserschichte giefst und den Aether vorsichtig abdestillirt, wo sich das Wasser allmälig mit Benzoglycolsäure sättigt und diese sich dann aus der warmen Flüssigkeit zuerst ölartig, frei von unzersetzter Hippursäure und von Benzoësäure abscheidet. — Bei allzulangem Einwirken des Chlors entsteht ein gelbes ölartiges weiteres Zersetzungsproduct.

Im Anschlufs an ihre im vorigen Jahresbericht besprochenen Ansichten über die Constitution der Amide (1) haben Gerhardt und Chiozza (2) weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand ausgeführt, und namentlich die Amide der zweibasischen Säuren, die Imide und die Aminsäuren betrachtet. In den zweibasischen Säuren ist nach ihren Ansichten bekanntlich ein Radical enthalten, von welchem Eine untheilbare Atomgruppe 2 At. Wasserstoff in 2 At. Wasser (2 H_2O_2) zu ersetzen vermag; in der Bernsteinsäure z. B. ein solches Radical $C_8H_4O_4$, das Succinyl (3). Sie betrachten in derselben Weise das Succinamid als sich von 2 At. Ammoniak durch Substitution von $C_8H_4O_4$ an die Stelle von 2 H ableitend. Amide. Ueber die Constitution derselben.


Bernsteinsäurehydrat.


Succinamid.

Die Imidverbindung betrachten sie zu einem solchen Amid einer zweibasischen Säure in einer ähnlichen Beziehung stehend, wie die wasserfreie Säure zu dem s. g. Hydrat; wie die wasserfreie Säure als 1 At. Wasser (H_2O_2) betrachtet werden kann, worin 2 H durch Eine Atomgruppe ersetzt sind, kann das Imid als 1 At. Ammoniak

(1) Jahresber. f. 1853, 463. — (2) Compt. rend XXXVIII, 457; Instit. 1854, 89; Ann. Ch. Pharm. XC, 103; J pr. Chem. LXII, 49; Pharm. Centr. 1854, 805. — (3) Jahresber. f. 1853, 393 f.

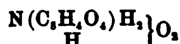
Ueber die Constitution der Amide.

betrachtet werden, worin 2 H durch Eine Atomgruppe ersetzt sind :

Wasserfr. Bernsteinsäure. Succinimid.

Die Imide geben durch Aufnahme der Elemente des Wassers Aminsäuren, und letztere wieder durch Abgabe der Elemente des Wassers Imide. Gerhardt und Chiozza betrachten die Imide als in dem Verhältnifs zu den Aminsäuren stehend, wie das Ammoniak zu dem s. g. Ammoniumoxydhydrat :

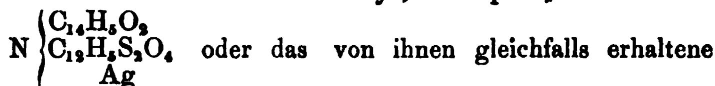
Ammoniumoxydhydrat. Succinaminsäure.

Sie beschreiben mehrere Amidverbindungen, deren Zusammensetzung mit den hier dargelegten Ansichten in Einklang steht. Sie stellten dieselben dar entweder durch Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft aus der Chlorverbindung eines sauerstoffhaltigen Radicals und einem primären oder secundären Amid (1), oder durch solche Zersetzung aus zwei primären Amiden, die zusammen nach äquivalenten Gewichtsmengen erhitzt wurden (letzteres Verfahren scheint ihnen zur Darstellung vieler Amide besonders geeignet zu sein). Sie bezeichnen als *Azotüre* die von 1 Atom Ammoniak durch Substitution sauerstoffhaltiger Radicale an die Stelle von Wasserstoff sich ableitenden Amide, als *Diazotüre* die ebenso von 2 Atomen Ammoniak sich ableitenden Amide. — Das *Azotür von Succinyl und Sulfophenyl* (2) $C_{20}H_9NS_2O_8 = N\begin{cases}C_8H_4O_4\\C_{12}H_5S_2O_4\end{cases}$ krystallisirt in langen Nadeln und löst sich nur wenig in kaltem Alkohol. Es ist ein tertiäres Amid (die Atomgruppe $C_8H_4O_4$ vertritt 2 At. Wasserstoff im Ammoniak); es löst sich in wässerigem Ammoniak nur allmälig, unter Aufnahme der Elemente des Wassers und Bildung des Ammoniaksalzes

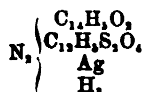
(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 464. — (2) Vgl. daselbst.

Ueber die Constitution der Amide.

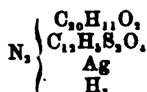
der entsprechenden Aminsäure. — Die tertiären Amide, welche Silber enthalten, wie das von ihnen früher (1) beschriebene Azotür von Benzoyl, Sulfophenyl und Silber



oder das von ihnen gleichfalls erhaltene Azotür von Cumyl, Sulfophenyl und Silber, lösen sich auch in Ammoniak, aber ohne die Elemente des Wassers dabei aufzunehmen, und bilden dann wahre Diamide. So stellten sie folgende Verbindungen dar, deren erstere in monoklinometrischen, in Wasser nur wenig, in Ammoniak leicht löslichen Prismen, die zweite in perlmutterglänzenden, fächerförmig gruppirten Nadeln krystallisirt.

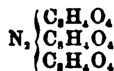


Diazotür von Benzoyl, Sulfophenyl, Silber u. Wasserstoff.

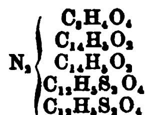


Diazotür von Cumyl, Sulfophenyl, Silber u. Wasserstoff.

Endlich stellten sie auch Diamide dar, in welchen aller Wasserstoff von 2 NH_3 durch Atomgruppen ersetzt ist. Die erstere der folgenden Verbindungen krystallisirt in kleinen dreiseitigen, bei etwa 83° schmelzenden, in Aether nur wenig, in Alkohol leicht löslichen Blättchen, die zweite in kleinen, über 100° schmelzenden Nadeln.



Diazotür von Succinyl oder Trisuccinamid.



Diazotür von Succinyl, Benzoyl und Sulfophenyl.

Wurtz (2) hat seine Ansichten über die Constitution der Amide, welche wir schon im Jahresber. f. 1853, S. 465 f. besprachen, ausführlicher entwickelt; seine Anschauungsweise ist dieselbe geblieben.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 465. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLII, 68.

Organische Basen. s. g. zusammengesetzte Ammoniake.

Schabus (1) fand die Krystallform der schwefels. Doppelsalze von Thonerde und Methylamin, Aethylamin und Amylamin mit der des gewöhnlichen Alauns übereinstimmend, wie schon S. 16 angegeben wurde; dieselbe Form fand er auch für das schwefels. Thonerde-Trimethylamin (2). Auch das Doppelsalz von salzs. Trimethylamin und Platinchlorid (3) fand er in Regulär-Octaëdern krystallisirend. Vgl. S. 478.

Einwirkung des Chlorcyans auf die s. g. zusammengesetzten Ammoniake.

Nach Hofmann's Untersuchungen (4) verwandelt sich das Anilin bei Einwirkung von Chlorcyan in salzs. Melanilin, nach der Gleichung : $2\ C_{12}H_7N + CyCl = HCl + C_{24}H_{13}CyN_2$, und Cloëz und Cannizzaro (5) haben gezeigt, dafs beim Zusammentreten von wasserfreiem Ammoniak und Chlorcyan in wasserfreiem Aether, neben Salmiak, der sich abscheidet, Cyanamid entsteht, das gelöst bleibt und durch Abdestilliren des Aethers gewonnen werden kann : $2\ NH_3 + CyCl = NH_4Cl + NH_2Cy$. Cahours und Cloëz (6) fanden nun, dafs beim Einleiten von getrocknetem Chlorcyan in eine mit Eis abgekühlte Lösung von Anilin in wasserfreiem Aether sich reines salzs. Anilin niederschlägt, während nach dem Abdestilliren des Aethers eine zähe, beim Erkalten fest werdende Substanz zurückbleibt. Dieselbe ist röthlich, zerreiblich, von muscheligem Bruch und durchsichtig wie Colophonium, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wasser fällt aus der alkoholischen Lösung eine nach und nach krystallinisch werdende Verbindung, deren Analyse zur Formel des Cyananilids (Anilinharnstoffs), $C_{12}H_6CyN$, führte. Das Anilin zersetzt sich demnach, ähnlich dem Ammoniak, mit Chlorcyan nach der Gleichung : $2\ C_{12}H_7N + CyCl = HCl$,

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 11. — (2) Jahresber. f. 1852, 554. — (3) Von Wertheim (Jahresber. f. 1851, 481) als Propylaminplatinchlorid beschrieben. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 659. — (5) Jahresber. f. 1851, 382. — (6) Compt. rend. XXXVIII, 354; Instit. 1854, 84; Arch. ph. nat XXV, 290; Ann. Ch. Pharm. XC, 91; J. pr. Chem. LXII, 44; Pharm. Centr. 1854, 213.

Einwirkung des Chlorcyans auf die s. g. zusammengesetzten Ammoniake.

$C_{12}H_7N + C_{12}H_6CyN$. — Durch Erhitzen von gleichen Aequivalenten salzs. Anilin und Cyananilid in alkoholischer Lösung erhält man einen krystallisirten Körper, aus welchem durch Ammoniak eine feste Verbindung von allen Eigenschaften des Melanilins ausgeschieden wird. Cahours und Cloëz betrachten demnach das Melanilin als eine gepaarte Verbindung von Anilin und Cyananilid, die immer entsteht, wenn die Temperatur bei der Einwirkung steigt. Toluidin und Naphtalidam verhalten sich dem Anilin ähnlich. Aethylanilin liefert, in derselben Weise behandelt, neben salzs. Aethylanilin eine farblose, ohne Zersetzung flüchtige, bei 271° C. siedende Flüssigkeit, das Cyanäthylanilid, $C_{18}H_{10}N_2 = C_{16}H_{10}CyN$, welches, als schwache Base, ein in dicken orangerothen Prismen krystallisirendes Platinsalz bildet. Methyl- und Amylanilin verhalten sich analog. Es unterscheiden sich also die Abkömmlinge des Ammoniaks, worin 2 Aeq. Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt sind, von denjenigen, worin nur 1 Aeq. substituirt ist, dadurch, dafs die dem Cyanamid entsprechenden Verbindungen der ersteren ohne Zersetzung flüchtig sind. Cahours und Cloëz haben ferner gefunden, dafs Methyl-, Aethyl- und Amylamin mit Chlorcyan analoge Verbindungen geben, wie das Ammoniak und Anilin, und anderseits, dafs sich Diäthylamin, Methyläthylamin und Diamylamin wie das Aethylanilin verhalten. Die so erhaltenen Körper sind schwache Basen, deren Verbindungen mit concentrirten Säuren durch Wasser zersetzt werden. Cahours und Cloëz geben für die Umsetzung des Chlorcyangases mit dem Ammoniak und seinen Abkömmlingen die allgemeine Formel:

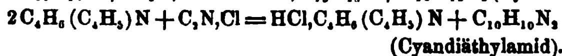

$$2\ C_mH_nN + C_2N, Cl = HCl, C_mH_nN + C_{m+2}H_{n-1}N_2.$$

So z. B.


$$2\ C_2H_5N + C_2N, Cl = HCl, C_2H_5N + C_4H_4N_2 \text{ (Cyanmethylamid)}$$


$$2\ C_4H_7N + C_2N, Cl = HCl, C_4H_7N + C_6H_6N_2 \text{ (Cyanäthylamid)}$$


$$2\ C_{10}H_{13}N + C_2N, Cl = HCl, C_{10}H_{13}N + C_{12}H_{12}N_2 \text{ (Cyanamylamid)}$$


$$2\ C_4H_6(C_4H_5)N + C_2N, Cl = HCl, C_4H_6(C_4H_5)N + C_{10}H_{10}N_2$$

(Cyandiäthylamid).

Einwirkung des Chlorcyans auf die s. g. zusammengesetzten Ammoniake.

In der Wärme verhalten sich das Cyanmethylamid und die damit homologen Verbindungen ganz gleich. So liefert das Cyanäthylamid im Oelbad bei 180° unter lebhafter Einwirkung eine reichliche Menge einer farblosen, durchsichtigen, eigenthümlich cyanartig riechenden Flüssigkeit und einen festen Körper, der über 300° ohne Zersetzung flüchtig ist. Der letztere ist eine schwache Base, mit Salzsäure und Platinchlorid krystallisirbare Verbindungen bildend, deren Analysen zur Formel $C_8H_8N_4$ führten. Das flüssige Product siedet bei 190°, ist nicht basisch und zerfällt mit Säuren und Alkalien in Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin. Es hat die Formel $C_{10}H_{10}N_2$ und seine Zersetzung in die eben erwähnten Producte erfolgt nach der Gleichung :



$$C_{10}H_{10}N_2 + 2\,KO + 4\,HO = 2\,(CO_2,\,KO) + NH_3 + C_4H_6\,(C_4H_5)\,N \text{ (Diäthylamin).}$$

Die Verbindung $C_{10}H_{10}N_2$ wäre demnach Cyandiäthylamid = $C_8H_{10}CyN$. Durch Einleiten von Chlorcyan in eine Lösung von Diäthylamin in wasserfreiem Aether wurde auch eine in den Eigenschaften mit der eben beschriebenen übereinstimmende Verbindung erhalten. — Methyläthylamin lieferte, in entsprechender Weise wie das Diäthylamin behandelt, ein bei 175 bis 176° ohne Zersetzung flüchtiges Product. Die Spaltung des Cyanäthylamids erfolgt also nach der Gleichung :



$$3\,C_6H_6N_2 = C_8H_8N_4 + C_{10}H_{10}N_2.$$

Thialdin, Furfurin und andere sauerstoffhaltige Basen verhalten sich nach Cahours und Cloëz gegen Chlorcyan ähnlich wie die Abkömmlinge des Ammoniaks.

Trimethylamin.

Schon im Jahresber. f. 1852, S. 552 wurde vorläufig mitgetheilt, dafs die in der Häringslake enthaltene flüchtige Base nicht Propylamin, sondern, nach G. Henry Winkles' Versuchen, Trimethylamin sei. Derselbe (1) hat seine Untersuchung nun vollständig mitgetheilt. Verdampft man etwas Häringslake, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, zur

(1) Chem. Soc. Qu. J. VII, 63; Ann. Ch. Pharm. XCIII, 321; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 504; J. pr. Chem. LXIV, 87.

ckne und erhitzt den Rückstand mit Kali, so entwickelt ein starker ammoniakalischer Geruch und die entwickel- Gase lassen sich entzünden. Winkles verdampfte Gallonen filtrirter und mit Salzsäure angesäuerter Häringslake nahezu zur Trockne, destillirte dann mit Kalk, verdampfte das angesäuerte Destillat nochmals und destillirte mit Kali, zur Entfernung der bei der ersten Destillation übergegangenen Fischöle. Das Destillat wurde nochmals mit Salzsäure angesäuert, verdampft und zur Entfernung des Salmiaks der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurden Kalistücke in die Retorte geworfen und die übergehenden Basen bei guter Abkühlung condensirt. Während dieser Operation entwich eine grofse Menge nicht verdichteten, entzündlichen Gases, welches von Wasser absorbirt wurde. Die condensirte Flüssigkeit, wenigstens vier verschiedene Basen enthaltend, und von 35° bis 140° C. siedend, war ihrer Menge nach nicht genügend zur Untersuchung, weshalb Winkles, mit besserem Erfolg, aus einem zweiten Fafs Häringslake die Basen in folgender Weise ausschied. Die Lake wurde nebst etwas Kalk in eine kupferne Destillirblase mit Schlangenrohr gebracht und in dieselbe aus einem Dampfkessel Dampf von starkem Druck eingeleitet, wodurch die flüchtigen Basen mit fortgerissen wurden. Die ersten 6 Gallonen des Destillats wurden mit Salzsäure verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, wo aller Salmiak ungelöst blieb. Nach der Entfernung des Alkohols wurde die concentrirte Lösung der salzs. Salze durch eine Trichterröhre in eine mit Aetzkalk gefüllte Retorte eingegossen, wo die Destillation ohne äufsere Zufuhr von Wärme vor sich ging. Die weniger flüchtigen Basen wurden in einer zweihalsigen Vorlage, die flüchtigeren in mehreren, in einer Kältemischung stehenden U röhren condensirt. Diese letzteren füllten sich zuerst mit einer klaren farblosen Flüssigkeit, deren Menge mehr als $1/4$ Pinte betrug, während nur eine geringe Menge der weniger flüchtigen Base

Trimethylamin.

Trimethylamin.

erhalten wurde. Der Siedepunct des flüchtigeren Antheils lag bei 4 bis 5° C., wie der des durch Erhitzen von Tetramethylammoniumoxyd erhaltenen Trimethylamins, mit welchem es auch im Geruch ganz übereinstimmte. Wasser oder Alkohol absorbiren die Base wie Ammoniak; mit dem gleichen Volum Wasser gemischt ist sie noch entzündlich und brennbar wie Aether. Sie ist sehr stark alkalisch; das salzs. Salz ist sehr leicht zerfliefslich; mit Platinchlorid bildet es ein in prachtvollen orangefarbenen Octaëdern krystallisirendes Doppelsalz, dessen Analyse der Formel C_6H_9N, HCl, $PtCl_2$ entsprach. — Versetzt man einige Tropfen der wasserfreien Base mit Jodmethyl, so erfolgt sogleich unter starker Erhitzung die Bildung einer weifsen, festen Masse, welche durch die heftige Einwirkung aus der Röhre geschleudert wird. Auf die mit Wasser oder besser mit Alkohol verdünnte Base findet die Einwirkung des Jodmethyls ruhiger statt. Nach der Entfernung des überschüssigen Jodmethyls krystallisirt die feste Verbindung aus siedendem Wasser in weifsen rectangulären Prismen. Ihre Analyse ergab die Formel $C_8H_{12}NJ = 4\ C_2H_3$, NJ. Kali fällt aus der wässerigen Lösung die unveränderte Verbindung, und nach der Entfernung des Jods mit Silberoxyd erhält man eine stark alkalische Flüssigkeit, die selbst beim Erhitzen keine flüchtige Substanz entwickelt. Dieses Verhalten beweist, dafs die in der Häringslake enthaltene Base Trimethylamin und nicht Propylamin ist. Die Analyse des Platinsalzes der durch Silberoxyd erhaltenen nicht flüchtigen Base führte zur Formel



$C_8H_{12}NCl, PtCl_2 = 4\ C_2H_3, NCl, PtCl_2.$

Nach W. Wicke (1) enthalten die eigenthümlich nach faulen Fischen riechenden Blüthen von *Crataegus oxyacantha* und mehr noch die weiter entwickelten Knospen Propylamin (Trimethylamin). Durch Destillation mehrerer Pfunde der eben aufgebrochenen Blüthen mit verdünnter Natron-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCI, 121.

lauge erhielt er ein alkalisches Destillat, das mit Salzsäure verdunstet und mit einer Mischung von Aether und Alkohol digerirt eine Flüssigkeit gab, die mit Platinchlorid versetzt ein hellgelbes, 37,2 pC. Platin enthaltendes Doppelsalz fallen liefs. — Schon Wittstein (1) erhielt durch Destillation von 6 Unzen der Blüthen von *Pyrus communis* einen Gran eines schwefels. Salzes, das mit Kalilauge versetzt den penetranten Häringsgeruch des Propylamins entwickelte. Auch die Blüthen von *Crataegus monogyna* und *Sorbus aucuparia* enthalten nach Wittstein Propylamin.

Nach einer Angabe von Walz (2), welche sich jedoch nicht auf analytische Daten zu stützen scheint, erhält man durch Destillation des Brandes der Spelze, des Weizens und der Gerste mit ätzenden Alkalien eine an Propylamin reiche Flüssigkeit.

Nach A. Göfsmann (3) zerlegt sich saures schwefligs. Aldehyd-Ammoniak durch Erhitzen mit Kalk in Schwefelsäure und in Aethylamin : $C_4H_4O_2$, NH_3, 2 SO_2 = 2 SO_3 + C_4H_7N. Er benutzt dieses Verhalten zur Darstellung von Aethylamin, indem er das rohe aldehydhaltige Destillat, wie es aus Alkohol, Braunstein und Schwefelsäure erhalten wird, mit der gehörigen Menge sauren schwefligs. Ammoniaks versetzt, zur Trockne verdunstet und mit dem vierfachen Gewicht eines Gemenges von Aetzkalk und Kalkhydrat gemischt der Destillation unterwirft. Es ist dabei nothwendig, die Masse sogleich zu destilliren und möglichst rasch und stark zu erhitzen, weil sonst Aldehyd und Ammoniak übergehen. Letzteres erhält man in der vorgeschlagenen Salzsäure stets als Einmengung, wenn man einen Ueberschufs an schwefligs. Salz angewendet hat. Der so gebildete Salmiak ist leicht durch ein Gemisch von Alkohol und Aether, worin er unlöslich ist, zu entfernen. Die Be- Aethylamin.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 402. — (2) N. Jahrb. Pharm. II, 32. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCI, 122; Pharm. Centr. 1854, 751; Ann. ch. phys. [3] XLII, 246.

Aethylamin. nutzung des rohen Aldehydgemenges statt der krystallisirten Ammoniakverbindung gewährt den Vortheil, dafs alles Aldehyd zur Bildung von Aethylamin verwendet und weniger durch Verdunstung verloren wird.

Weltzien (1) theilt die nähere Untersuchung der schwarzrothen, aus Jodteträthylammonium erhaltenen Krystalle mit, deren im Jahresber. f. 1853, 467 schon kurz Erwähnung geschah. Nach monatelangem Stehen einer Mischung von alkoholischem Ammoniak mit einem Pfund Jodäthyl erhielt Weltzien sehr schöne grofse und wohlausgebildete Krystalle. Diese gehören nach den Bestimmungen von Haidinger (2), welcher auch die Farbenverhältnisse dieser Substanz genau untersucht hat, dem quadratischen System an; die vorkommenden Flächen sind ∞P.∞P∞.P.0P.2P∞ (P : P in den Endkanten 121°46′, in den Seitenkanten 86°59′; Länge der Hauptaxe = 0,67; die Krystalle sind meistens tafelartig durch Vorherrschen von 0P). Die Körperfarbe der Krystalle ist bläulich-schwarz, die Durchsichtigkeitsfarbe dunkel röthlich-braun; die Oberflächenfarbe lasurblau. Rascher und in grofser Menge, aber nadelförmig und in kleinen Krystallen erhält man die nämliche Verbindung, wenn man die durch Einwirkung von Ammoniak auf Jodäthyl erhaltene Flüssigkeit mit Jod erhitzt. Die Analyse führte zur Formel $C_{16}H_{20}NJ_3$ = 4 C_4H_5, N, J_3, wonach sie also Teträthylammoniumtrijodid ist. Sie ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Weingeist, aus letzterem in federartig gruppirten Krystallen anschiefsend; aus ihrer Lösung in Jodkalium, Jodammonium und den substituirten Ammoniaken erhält man sie in gröfseren Krystallen. Fällt man aus der weingeistigen Lösung des Teträthylammoniumtrijodids den ganzen Jodgehalt durch salpeters. Silberoxyd, und versetzt, nach dem Entfernen des überschüssigen

(1) Ann. Ch. Pharm. XCI, 33; J. pr. Chem. LXIII, 318; Pharm. Centr. 1854, 769; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 128 — (2) Ann. Ch. Pharm. XCI, 34; Wien. Acad. Ber. XII, 1085.

Silberoxyds durch Salzsäure, die verdampfte Flüssigkeit Aethylamin. mit Platinchlorid, so erhält man ein Platindoppelsalz in großen, dem regulären System angehörenden Krystallen, welches nach Weltzien's Analyse Teträthylammonium-Platinchlorid $C_{16}H_{20}N, Cl, PtCl_2$ ist. Beim Kochen mit einer wässerigen oder weingeistigen Lösung von Kalihydrat zerfällt ein Theil des Teträthylammoniumtrijodids in Jodkalium und jods. Kali neben Jodoform. Wahrscheinlich entwickelt sich dabei auch Triäthylamin. — Aus der Mutterlauge des Tethräthylammoniumtrijodids schied sich auf Wasserzusatz eine schwere, ölige, braunrothe Verbindung ab, die wahrscheinlich ein noch höheres Jodid des Teträthylammoniums ist; beim weiteren Verdampfen krystallisirte zuerst Jodammonium in Würfeln heraus, sodann die Jodverbindungen des Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylammoniums, deren Trennung durch fractionirte Krystallisation nicht gelang. Als aber diese Verbindungen mit Kalk destillirt und das mit Salzsäure übersättigte Destillat mit Platinchlorid versetzt wurde, entstand zuerst eine Krystallisation von Platinsalmiak, sodann Octaëder des Aethylammoniumplatinchlorids, und hierauf grofse orangegelbe Krystalle des Diäthylammonium-Platinchlorids, die nach J. Müller's Bestimmungen dem monoklinometrischen System angehören. Dieselben zeigen die Flächen $0P . \infty P \infty . + P . - P . (\frac{1}{2} P \infty)$, mit dem Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1,73 : 1 : 1,62 und dem Winkel zwischen den beiden letzteren = 85°48'. Das zuletzt auskrystallisirende Salz war wahrscheinlich Triäthylammoniumplatinchlorid. Bei Einwirkung des Ammoniaks auf Jodäthyl waren also die vier substituirten Ammoniake entstanden, und die Bildung des Trijodids des Teträthylammoniums erklärt sich dann durch Uebertragung des Jods aus dem Jodammonium auf das Teträthylammoniumjodid.

Versetzt man eine erwärmte Lösung von Tetramethylammoniumjodid mit einer alkoholischen Lösung von Jod, so erhält man eine reichliche Krystallisation von metallglän-

zenden Nadeln, welche nach Weltzien's Analyse Tetramethylammoniumpentajodid $C_8H_{12}NJ_5 = 4 C_2H_3, N, J_5$ sind. Durch Kochen mit Wasser wird diese Verbindung zersetzt, unter Bildung von Tetramethylammoniumjodid, $C_8H_{12}N, J$, das sich aus der gelb gefärbten Lösung in weifsen, undurchsichtigen, wohl ausgebildeten Krystallen ausscheidet. Trägt man in die kochende weingeistige Lösung des Tetramethylammoniumpentajodids Jod ein, so erhält man eine unter der siedenden Flüssigkeit geschmolzene, beim Erkalten krystallinisch werdende Masse, die durch ihren Jodgehalt annähernd der Formel $C_8H_{12}NJ_{10}$ entspricht.

Propylamin. Destillirt man, nach Berthelot und Luca (1), das durch längeres Erhitzen des Jodpropylens C_6H_5J mit wässerigem Ammoniak auf 100° erhaltene Product (vgl. S. 452) mit Kali, so geht das *Propylamin* C_6H_9N als ein sehr flüchtiger, in Wasser löslicher, zugleich nach Ammoniak und nach Seefischen riechender Körper über; es bildet ein in wasserfreiem Alkohol lösliches und zerfliefsliches salzs. Salz, und dieses mit Platinchlorid ein in siedendem Wasser lösliches, in gelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz $C_6H_9N, HCl + PtCl_2$ (bei schwachem Erhitzen dieses Doppelsalzes mit Kali wird dasselbe plötzlich zersetzt, unter Bildung eines entzündlichen, nach Ammoniak und Seefischen riechenden, in Wasser leicht löslichen Gases und einer ähnlich riechenden stark alkalischen Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Stücken festen Aetzkalis oder auf 50 bis 60° erwärmt ins Kochen kommt und einen brennbaren ammoniakalischen Dampf entwickelt). Die kalihaltige Flüssigkeit, aus welcher das Propylamin durch Kochen ausgetrieben war, giebt, mit schwach überschüssiger Salzsäure versetzt und im Wasserbade eingedampft, violettschwarze lange Nadeln, welche beim Erhitzen schmelzen und unter Ausscheidung von Jod und entzündlichen Däm-

(1) In der S. 451 angef. Abhandl.

pfen und unter Zurücklassung von Kohle zersetzt werden; dieselben lösen sich nicht in Wasser, etwas in heifser Jodkaliumlösung, wenig oder nicht in Schwefelkohlenstoff, etwas in wasserfreiem Weingeist und in Aether, und ergaben bei der Analyse 26,0 und 23,0 pC. Kohlenstoff, 4,1 und 2,4 pC. Wasserstoff, 1,5 und 0,3 pC. Stickstoff, 61,6 und 69,8 pC. Jod.

Butylamin. Butylamin $C_8H_{11}N$ erhielt Wurtz (1) durch Einwirkung von Kali auf cyans. und cyanurs. Butyloxyd. Ein Gemenge dieser beiden Aetherarten geht bei Destillation von 2 Th. butylätherschwefels. Kali mit 1 Th. trockenem, frisch bereitetem cyans. Kali über. Die Lösung des taigigen Destillats in Alkohol wurde unter Zusatz von festem Aetzkali gekocht und das sich entwickelnde Butylamin in ein wenig kaltem, mit etwas Salzsäure versetztem Wasser aufgefangen, die erhaltene Lösung von salzs. Butylamin abgedampft, der Rückstand durch Erhitzen bis zum Schmelzen entwässert, dann gepulvert und rasch mit dem gleichen Gewicht Aetzkalk gemischt, und diese Mischung in einem Glasrohr erhitzt, so dafs die Dämpfe von Butylamin noch über Aetzbaryt streichen mufsten, ehe sie in einer mit Eis umgebenen Vorlage verdichtet wurden. Das so erhaltene Butylamin (2) siedet bei 69 bis 70°, riecht stark ammoniakalisch und etwas aromatisch, ist entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Mit Salzsäure in Berührung bildet es dicke Nebel. Es löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether; die wässerige Lösung ist stark ätzend. Das Butylamin fällt die meisten Metalloxyde wie Ammoniak; die in Zink-, Cadmium- und Kupfersalzen erzeugten Niederschläge löst es im Ueberschusse zugesetzt wieder auf, auch die gallertartige Thonerde und den in salpeters. Silberoxyd erzeugten fahlgelben Niederschlag. Die

(1) Ann. ch. phys. [3] XLII, 164; Ann. Ch. Pharm. XCIII, 124; J. pr. Chem. LXIV, 303. — (2) Es ist isomer oder identisch mit dem Petinin (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 652 f.).

aus ihren Lösungen gefällten Oxyde von Nickel, Cadmium und Chrom lösen sich in einem Ueberschuls des Butylamins nicht wieder auf. Gallertartige Kieselerde löst sich sehr merklich in Butylamin, und bleibt beim Verdampfen der Lösung pulverig und amorph zurück. — Das salzs. Salz $C_8H_{11}N$, HCl krystallisirt in zerfliefslichen Nadeln, schmilzt über 100°, giebt an der Luft erhitzt weifse Dämpfe und verflüchtigt sich ohne Rückstand. Das Platindoppelsalz scheidet sich aus der Mischung selbst concentrirter Lösungen von salzs. Butylamin und Platinchlorid nur allmälig in orangegelben, in Wasser und in Alkohol löslichen Blättchen $C_8H_{11}N$, HCl + $PtCl_2$ aus. Aus der eingedampften Mischung der Lösungen von salzs. Butylamin und Goldchlorid krystallisirt ein Doppelsalz 2 ($C_8H_{11}N$, HCl) + $AuCl_3$ in gelben rectangulären Tafeln, die über 100° zu einer orangegelben Flüssigkeit schmelzen.

Caprylamin. A. Cahours (1) hat das Caprylamin dargestellt. Er erhitzte Jodcapryl, $C_{16}H_{17}J$ (aus dem durch Zersetzung von Ricinusöl mittelst Kalihydrat erhaltenen Caprylalkohol bereitet) mit einer alkoholischen Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren, und destillirte die gebildete, in grofsen Tafeln krystallisirende und in heifsem Wasser leicht lösliche jodwasserstoffs. Verbindung der Base mit Kali. Er erhielt so ein klares, farbloses Oel von ammoniakalischem Geruch, an den der Champignon erinnernd. Es ist leichter als Wasser, bei 172 bis 175° C. siedend und hat die Formel $C_{16}H_{19}N$. Das salzs. Salz ist zerfliefslich, in perlmutterglänzenden Tafeln krystallisirend. Das Platindoppelsalz $C_{16}H_{19}N$, HCl, $PtCl_2$ krystallisirt aus heifsem Wasser in goldgelben glänzenden Lamellen, ähnlich dem Jodblei. Das schwefels. ($C_{16}H_{19}N$, HO, SO_3) und salpeters. Salz sind ebenfalls leicht löslich und krystallisirbar. Mit Chlorbenzoyl und Chlorcumyl liefert das Caprylamin unter Er-

(1) Compt. rend. XXXIX, 254; Instit. 1854, 271; J. pr. Chem. LXIII, 65; Ann. Ch. Pharm. XCII, 399; Pharm. Centr. 1854, 670.

hitzung dem Benzamid und Cuminamid entsprechende Körper; durch Einwirkung von Jodäthyl entsteht daraus das jodwasserstoffs. Aethylcaprylamin, $C_{16}H_{17}$, C_4H_5, H, N, HJ.

Auch W. S. Squire (1) stellte das Caprylamin dar, durch 2tägiges Erhitzen von Jodcapryl mit alkoholischer Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100°, Abdestilliren des gröfseren Theils der Flüssigkeit, Destilliren des Rückstands mit Kali, und Entwässern des letzteren Destillats mittelst Kali. Das rectificirte Caprylamin erhielt er als eine farblose, stark alkalische, nach Fischen riechende, bittere Flüssigkeit von 0,786 spec. Gew. und 164° Siedepunkt, und von der Zusammensetzung $C_{16}H_{19}N$; das Platindoppelsalz ist in Wasser etwas, in Weingeist ziemlich leicht, in Aether sehr leicht löslich, und krystallisirt aus der Lösung in heifsem Wasser in grofsen dünnen Blättern $C_{16}H_{19}N$, HCl + $PtCl_2$.

In dem Jahresber. f. 1853, 468 ist der Versuche von Cloëz Erwähnung geschehen, aus den Chlor- oder Bromverbindungen der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ durch Einwirkung von Ammoniak flüchtige Basen zu gewinnen. Mit demselben Gegenstand hat sich auch J. Natanson (2) beschäftigt. Derselbe fand, dafs sich das Chlorelayl, $C_4H_4Cl_2$, mit Ammoniak bei 100° nicht zersetzt, dafs aber eine Mischung von 1 Th. des ersteren mit 5 Th. einer concentrirten wässerigen Ammoniaklösung im Oelbade auf 150° erhitzt eine homogene, gelbe, wässerige Flüssigkeit bildet, die beim Verdampfen zuerst Krystalle von Salmiak ausscheidet, sodann aber eine orangegelbe, zähe, gummiartige Masse hinterläfst, die bei der Destillation in wässeriger Lösung mit Kalkhydrat keine flüchtige Base liefert. Die

Basen aus Chlorelayl.

(1) Chem. Soc. Qu. J. VII, 108; Ann. Ch. Pharm. XCII, 400; J. pr. Chem. LXIV, 244; Pharm. Centr. 1855, 256. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCII, 48; J. pr. Chem. LXIV, 164; Pharm. Centr. 1855, 126; Chem. Gaz. 1855, 12; Arch. ph. nat. XXVIII, 238.

Basen aus Chlorelayl. von Cloëz in ähnlicher Weise, aber durch Destillation der trockenen Substanz mit Kalikalk erhaltenen Basen C_4HN und C_4H_3N wären demnach Umsetzungsproducte der nachfolgend beschriebenen nicht flüchtigen Base von Natanson in der Wärme.

Durch Behandlung der Mutterlauge mit Silberoxyd erhielt Natanson eine stark alkalische Lösung, welche nach der Entfernung des Silbers mittelst Schwefelwasserstoff, vorsichtiges Neutralisiren mit Schwefelsäure, Zersetzung des schwefels. Salzes mittelst Aetzbaryt und Ausziehen mit Alkohol eine Lösung der reinen Base darstellte, die nach dem Verdunsten als gelbliche, geruchlose, zähe Masse zurückbleibt. Sie reagirt stark alkalisch, schmeckt nur wenig kaustisch, treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus und zieht Kohlensäure aus der Luft an. Sie löst nicht Thonerde, wohl aber Silberoxyd auf, welches beim Erhitzen rasch reducirt wird. — Kein einziges Salz der Base ist krystallisirbar; sie lassen sich nur rein erhalten durch Fällung der wässerigen Lösung mittelst Alkohol, wo sie in weifsen Flocken abgeschieden werden, die beim Trocknen zu gelblichen, gummiartigen, zähen und sehr hygroscopischen Massen zusammenbacken. So erhält man das schwefels. Salz aus einer mäfsig verdünnten wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol in weifsen Flocken, aus einer concentrirten als nicht mischbare gelbe Schichte. Es reagirt schwach sauer, wenn auch die wässerige Lösung vor dem Fällen mit Alkohol einen Ueberschufs an Base enthielt. Natanson fand darin 40,77 bis 41,13 pC. Schwefelsäure, und durch Verbrennung mit Kupferoxyd wurde ein Gasgemenge erhalten, in welchem auf 1 Vol. Stickstoffgas 3,91 Vol. Kohlensäuregas enthalten waren. Natanson giebt hiernach der Base die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$ NO, und bezeichnet sie als Acetylammoniumoxyd; das schwefelsaure Salz hat die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$ NO, SO_3 (letztere verlangt

43,47 pC. Schwefelsäure). Goldchlorid giebt mit dem salzs. Salz einen orangegelben, nicht krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Reduction von Gold zersetzt. Mit Platinchlorid entsteht ein orangegelber, häutiger, zusammenbackender Niederschlag, der 38,22 pC. Platin ergab; die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$ N, Cl, $PtCl_2$ verlangt 39,57 pC. Quecksilberchlorid giebt einen weifsen, in heifsem Wasser löslichen, in Alkohol unlöslichen Niederschlag. Das salpeters. Salz verhält sich dem schwefelsauren ähnlich; das oxalsaure wird aus der wässerigen Lösung als gallertartiger weifser Niederschlag gefällt. Eine verdünnte Lösung des salzs. Salzes läfst sich mit Alkohol mischen, eine concentrirte nicht. Die Salze sind alle in Aether unlöslich. Vermischt man eine Lösung des salzs. Salzes mit salpetrigs. Silberoxyd und dann, unter Erwärmen, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so findet eine lebhafte Entwicklung von Aldehyd statt: $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$ $NO + NO_3 = C_4H_4O_2 + 2\ N + 2\ HO$.

Basen aus Chlorelayl.

Mit salpeters. Silberoxyd-Ammoniak entsteht in der Lösung irgend eines Salzes oder der Base selbst bei längerem Kochen ein schöner Metallspiegel. — Das Acetylammoniumoxydhydrat $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$ NO, HO ist mit dem Aldehyd-Ammoniak $C_4H_4O_2$, NH_3 isomer und theilt mit demselben auch das Verhalten gegen Silbersalze.

Natanson hält es für wahrscheinlich, dafs in der beschriebenen Base, deren Zusammensetzung jedoch noch nicht als vollkommen festgestellt zu betrachten ist, durch Behandlung mit Chlorelayl oder den Haloïdverbindungen von Alkoholradicalen noch weitere Wasserstoffäquivalente vertreten werden können; ebenso glaubt er, dafs sich aus den höheren Gliedern der Reihe $C_{2n}H_{2n}Br_2$, welche Cahours (1) ohne Erfolg mit alkoholischer Ammoniaklösung

(1) Jahresber. f. 1852, 547.

längere Zeit auf 100° erhitzte, in einer höheren Temperatur und mit wässeriger Ammoniaklösung nicht flüchtige Basen der Radicale $C_{2n}H_{2n-1}$ erzeugen lassen.

Flüchtige Basen im Knochenöl. In seiner früheren Arbeit über die flüchtigen Basen des Dippel'schen Oeles (1) hat Th. Anderson schon angedeutet, dafs in demselben aufser den drei bekannten Gliedern der Pyridinreihe (Pyridin $C_{10}H_5N$, Picolin $C_{12}H_7N$ und Lutidin $C_{14}H_9N$) noch Basen von höherem Atomgewicht und Siedepunct vorhanden seyen. In der nun vorliegenden Abhandlung (2) beschreibt Anderson das vierte Glied der obigen Reihe unter dem Namen *Collidin*. Er fand, dafs der Platingehalt des Doppelsalzes des über 150° (dem annähernden Siedepunkt des Lutidins) siedenden Antheils der flüchtigen Basen in demselben Mafsstab abnahm, als der Siedepunct stieg; allein die bei etwa 170° C. überdestillirende Portion, welche das nächste Glied enthalten sollte, gab selbst nach wiederholten Rectificationen mit Chlorkalk eine so starke Reaction auf Anilin und einen Platingehalt, der nur wenig niedriger als der des Lutidindoppelsalzes war, dafs weitere Versuche zu einer selbst approximativen Trennung der so nahe verwandten Basen durch fractionirte Destillation aufgegeben wurden. Ebenso gab die Differenz in der Löslichkeit der oxals. Salze kein Mittel zur Scheidung, da weder in wässeriger, noch in alkoholischer oder ätherischer Lösung ein krystallisirbares Salz erhalten werden konnte. Anderson versuchte nun das beigemengte Anilin durch Salpetersäure zu zerstören, welche auf die Basen der Pyridinreihe kaum zersetzend einwirkt. Vermischt man die zwischen 171° und 174° siedenden Basen rasch mit viel Salpetersäure, so findet, unter starker Erhitzung, eine heftige Einwirkung statt, die sich

(1) Jahresber. f. 1851, 480. — (2) R. Soc. Edinb. Transactions XXI, part 1, 219; Phil. Mag. [4] IX, 145. 214; Ann. Ch. Pharm. XCIV, 358; J. pr. Chem. LXIV, 449; Pharm. Centr. 1855, 259.

mit der bei 182° siedenden Base fast bis zur Explosion steigert, so dafs man sie nur tropfenweise der abgekühlten Säure zusetzen darf. Die saure, tief rothe Flüssigkeit entwickelt beim Sieden rothe Dämpfe, nebst einem Geruch nach bitteren Mandeln. Wasser scheidet sodann ein röthlichgelbes, ganz nach Nitrobenzol riechendes und viele Eigenschaften desselben theilendes Oel ab, dessen Identität damit aber nicht festgestellt wurde. Die saure, durch ein feuchtes Filter vom Oel getrennte Lösung der unzersetzten Base wurde noch einige Zeit im Sieden erhalten, um alles Oel zu entfernen, sodann mit Kali gesättigt und destillirt, wodurch eine auf dem Wasser schwimmende Base gewonnen wurde, deren anfänglicher Siedepunkt von 160°, so wie der Platingehalt des Doppelsalzes einen starken Gehalt an Lutidin nachwiesen. Als Anderson aber die Portionen der anilinhaltigen ursprünglichen Basen mit noch höherem Siedepunkt in der angegebenen Weise behandelte, erhielt er nun ein Product, aus welchem durch fractionirte Destillation eine zwischen 178° und 180° siedende Base gewonnen werden konnte. Sie ist das *Collidin*, dessen Analyse zur Formel $C_{16}H_{11}N$ führte. Es bildet ein farbloses durchsichtiges Oel, an der Luft, selbst bei langer Berührung damit, sich nicht färbend und weifse Dämpfe gebend beim Nähern eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes. Es ist unlöslich in Wasser, nimmt aber selbst eine kleine Menge davon auf, die ihm durch Aetzkali leicht entzogen werden kann. In Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen, so wie in Säuren ist es leicht löslich, ohne aber letztere zu neutralisiren. Es fällt Thonerde, Chrom-, Zink- und Eisenoxyd aus ihren Lösungen, aber nicht Baryt, Kalk, Magnesia, Mangan- oder Nickeloxydul. Es fällt salpeters., aber nicht essigs. Bleioxyd, eine Eigenthümlichkeit, welche es mit dem Methylamin und Aethylamin theilt. Mit Quecksilberchlorid bildet es ein Doppelsalz; aus Quecksilberoxydulsalzen scheidet es nur das Metalloxyd aus. Sein Geruch ist stark, aromatisch, nicht unangenehm. Sein spec. Gew.

Flüchtige Basen im Knochenöl.

Flüchtige Basen im Knochenöl.

ist 0,921; der Siedepunct liegt bei 179°. Von dem damit isomeren Xylidin unterscheidet es sich in jeder Beziehung. Die Collidinsalze sind meist leichtlöslich und zerfliefslich; beim Verdampfen bilden sie gummiartige Massen, von denen einige Spuren von Krystallisation zeigen. Die Doppelsalze mit Quecksilber- und Platinchlorid lassen sich krystallisirt erhalten. Letzteres ist nach der Formel $C_{16}H_{11}N$, HCl, $PtCl_2$ zusammengesetzt.

Anderson hat auch die substituirten Basen untersucht, welche durch Einwirkung von Jodäthyl auf Pyridin, Picolin und Collidin entstehen. — Erwärmt man 1 Vol. wasserfreies Picolin mit 2 Vol. Jodäthyl in einer verschlossenen Röhre 10 Minuten im Wasserbade, so trennt sich die vorher gleichförmige Flüssigkeit in zwei Schichten, in ein dickes, oben aufschwimmendes Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt, und in eine untere, leichter bewegliche Flüssigkeit, die aus dem überschüssigen Jodäthyl besteht. Auch bei mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur findet diese Umsetzung statt. Die etwas mit einer Mischung von Alkohol und Aether gewaschenen und zwischen Filtrirpapier geprefsten Krystalle erhält man durch Umkrystallisiren aus dem Aetheralkohol rein. Sie bestehen aus jodwasserstoffs. Aethylpicolin $C_{16}H_{12}NJ$, welches in silberglänzenden Blättchen anschiefst. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, ebenso in Alkohol, weniger in Aether; schon unter 100° schmilzt es zu einem öligen Liquidum. Durch viel starke Kalilauge entsteht in der Lösung dieses Salzes eine Fällung eines klebrigen, stark gefärbten Oeles, das nach und nach krystallinisch erstarrt und aus dem theilweise zersetzten Salze besteht. Beim Kochen mit dem Kali entsteht als Zersetzungsproduct eine flüchtige Base. Das Picolin ist demnach eine Nitrylbase, das Aethylpicolin eine Ammoniumbase, für welche gleichwohl Anderson den obigen Namen als einfacher beibehält. Behandelt man die Lösung der Jodverbindung in der Kälte mit Silberoxyd und filtrirt rasch ab, so erhält man eine farblose, stark

alkalische Flüssigkeit, welche Kohlensäure aus der Luft absorbirt und sich wie ein fixes Alkali gegen Thonerde und andere Metalloxyde verhält. Beim Erhitzen wird aber diese Lösung tief roth, indem der Geruch einer flüchtigen Base auftritt. Durch Verdunsten im leeren Raum erhält man eine harte, gummiartige, zerfliefsliche Masse, mit grünem Metallglanz und in Wasser sich mit prachtvoll blutrother Farbe lösend. Sie eignet sich nicht zur Analyse, in Folge theilweiser Zersetzung. — Das Platindoppelsalz dieser Base, erhalten aus der Jodverbindung durch Fällen mit salpeters. Silberoxyd, Entfernen des Silberüberschusses mit Salzsäure und Vermischen des Filtrats mit Platinchlorid, bildet grofse orangerothe, tafelförmige Krystalle, von der Formel $C_{16}H_{12}NCl, PtCl_2$. Es ist leicht löslich in Wasser. Das schwerer lösliche Golddoppelsalz $C_{16}H_{12}NCl, AuCl_3$ krystallisirt in goldgelben flachen Prismen. — Anderson überzeugte sich durch die Analyse des Platinsalzes, dafs die beim Kochen der Jodverbindung mit Kalilauge oder beim Verdunsten der freien Base auftretende flüchtige Base nichts anderes als Aethylamin ist; während der amorphe, blutrothe und hinsichtlich seiner Zusammensetzung nicht untersuchte Rückstand ebenfalls noch basische Eigenschaften besitzt. Das Aethylpicolin unterscheidet sich hiernach wesentlich von dem Teträthylammoniumoxyd, das beim Erhitzen in Triäthylamin und in ölbildendes Gas zerfällt. Flüchtige Basen im Knochenöl.

Das Pyridin verhält sich gegen Jodäthyl dem Picolin ähnlich. Das in seinen Eigenschaften der entsprechenden Picolinverbindung ganz ähnliche jodwasserstoffs. Aethylpyridin geht so rasch aus dem öligen in den krystallinischen Zustand über, dafs man sehen kann, wie die anfangs entstehenden kleinen rhombischen Krystalle innerhalb einer halben Stunde einen Durchmesser von $^1/_4$ bis $^3/_8$ Zoll annehmen. Die Formel der Verbindung ist $C_{14}H_{10}NJ$. Das mittelst Silberoxyd daraus dargestellte Aethylpyridin ist eine leicht zersetzbare alkalische Flüssigkeit, mit Säuren leicht lösliche, krystallisirbare Salze bildend. Das Platin-

Flüchtige Basen im Knochenöl.

doppelsalz $C_{14}H_{10}NCl$, $PtCl_2$ ist schwer löslich in kaltem Wasser und unlöslich in einer Mischung von Alkohol und Aether. Es läfst sich leicht in grofsen, granatrothen, rhomboïdalen Tafeln erhalten. Das Goldsalz bildet feine gelbe, in kaltem Wasser schwerlösliche Blättchen.

Mit Collidin erhält man durch Einwirkung von Jodäthyl ein nicht krystallisirbares ölartiges Liquidum, aus welchem Anderson nur das Platindoppelsalz zur Analyse darstellte. Der erhaltene Platingehalt entspricht der Formel $C_{20}H_{16}NCl$, $PtCl_2$, so dafs damit die Existenz eines Aethylcollidins festgestellt ist. — Anderson deutet noch an, dafs die von Hofmann angewendete Eintheilung der substituirten Ammoniake in Amid-, Imid- und Nitrylbasen in ihrer Bezeichnungsweise für die letzten beiden Klassen von Basen nicht mehr genüge, da die Imidbasen in ihrer Constitution eher den secundären Amiden, die Nitrylbasen dagegen den tertiären Amiden Gerhardt's und Chiozza's analog seien. Was die Nitryle selbst betrifft, so glaubt Anderson, es gebe eine neutrale Gruppe dieser Körper (ein Glied derselben wäre das Benzonitryl $C_{14}H_5N$) und eine basische Gruppe; die Pyridinreihe gehöre dieser letzteren an; er vermuthet, es seien diese Basen Ammoniake, worin die drei ersetzbaren Wasserstoffatome durch ein einziges (aber dreibasisches) Radicalatom substituirt seien. — In jedem Fall hat Anderson's Arbeit in dem Verhalten der Haloïdverbindungen der Alkoholradicale eine nicht zu verkennende Verschiedenheit in der Constitution der Basen der Pyridinreihe und der Anilinreihe festgestellt.

Flüchtige Basen aus bituminösen Schiefern.

C. Greville Williams (1) hat die flüchtigen Basen untersucht, welche sich bei der trockenen Destillation der bituminösen Schiefer von Dorsetshire bilden. Als Ausgangspunct der Untersuchung diente die dicke rothe kleisterartige Masse, die zum Behuf der Reinigung durch Schüt-

(1) Chem. Soc. Qu. J. VII, 97; Chem. Gaz. 1854, 281; J. pr. Chem. LXII, 467.

teln des rohen Oels mit Schwefelsäure erhalten war. Dieselbe wurde, zur Entfernung und Verharzung des Theers, wiederholt mit Wasser gekocht, wobei sich eine beträchtliche Menge von Runge's Pyrrol entwickelte, sofern mit Salzsäure befeuchtete Fichtenspäne, in den Dampf gehalten, sich stark purpurroth färbten. Die Flüssigkeit wurde sodann auf ein kleines Volum verdampft, mit Kalk oder Kali gesättigt, destillirt und das Product zur Abscheidung nicht basischen Oels mit Salzsäure übersättigt. Die Flüssigkeit lieferte dann, mit einem Alkali destillirt, die ölartigen Basen, aus welchen ein geringer Ammoniakgehalt durch Waschen mit starker Kalilauge entfernt wurde. Die Entwässerung geschah mit festem Aetzkali. Durch oft wiederholte fractionirte Destillation gelang es Williams, dieselben in zwei Gruppen zu zerlegen, von welchen die unter 160° siedenden in Wasser löslich waren, während die höher siedenden viel weniger oder gar nicht sich lösten. Nach etwa sechs Rectificationen betrug der unter 160° übergehende Antheil, welcher anfangs nur sehr gering war, mehr als die vereinigten Volume aller übrigen Portionen. Die so erhaltenen Basen sind durchsichtige, farblose, das Licht stark brechende Liquida, von eigenthümlichem, haftendem, dem des Rufses ähnlichem Geruch; die von niedrigerem Siedepunkt riechen stechender, unangenehmer; beim Einathmen ihres Dampfes bemerkt man das eigenthümliche Bitter des Picolins. Sie brennen mit rufsender Flamme, geben Nebel beim Nähern eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes, und lösen sich leicht unter starker Erwärmung in Salzsäure, damit krystallisirbare, zerfliefsliche Salze bildend. Sie lösen sich alle leicht in Alkohol und Aether; sie fällen salpeters. Kupferoxyd und der Niederschlag löst sich, obwohl weniger schnell als mit Ammoniak, im Ueberschufs derselben mit blauer Farbe auf. Sie absorbiren langsam Kohlensäure, die von niedrigerem Siedepunkt stärker, als die weniger flüchtigen. Sie bilden alle Doppelsalze mit Platinchlorid, von welchen die der flüchtigeren Basen leicht kry-

Flüchtige Basen aus bituminösen Schiefern.

Flüchtige Basen aus bituminösen Schiefern.

stallisiren, die der anderen dagegen schwieriger. Alle Basen von höherem Siedepunkt als 165° C. geben mit Fichtenholz und Salzsäure eine gelbe Färbung; die zwischen 183° und 210° C. übergehenden geben mit Chlorkalklösung eine schöne grüne Färbung. Williams nennt die Base *Vertidin*, welcher er diese Reaction zuschreibt und die in zu geringer Menge vorhanden war, um isolirt werden zu können.

Der zwischen 93 und 98° C. übergegangene, der Menge nach nur wenig betragende Antheil lieferte ein Platinsalz, dessen (33,3 bis 33,5 pC. betragender) Platingehalt auf Picolin $C_{12}H_7N$ deutet; Williams nimmt an, der Siedepunkt des Picolins, der zu 134° angegeben wird, habe sich durch geringe Beimengungen flüchtigerer Basen so bedeutend erniedrigt. — Das zuerst anschiefsende Platindoppelsalz (mit 31,7 pC. Platingehalt) des zwischen 132 und 138° übergegangenen Antheils spricht für die Base $C_{14}H_9N$, also für Anderson's Lutidin; aus der Mutterlauge wurde ein zweites Salz (mit 32,7 bis 32,8 pC. Platin) erhalten, wonach auch Picolin vorhanden ist. Die zwischen 150 und 153° C. übergegangene Portion bestand aus reinem Lutidin, ebenso die mit dem Siedepunct 177 bis 183° C. und dem spec. Gew. 0,928. Leitet man die Dämpfe des Lutidins über rothglühenden Kalk, so erhält man unter Abscheidung von Kohle eine neue, von Williams *Carmidin* genannte Base, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist. Sie färbt sich mit Fichtenholz und Salzsäure schön roth, mit Chlorkalk blaugrün, was darauf hindeutet, dafs die Base ein Gemenge von Pyrrol und Vertidin sein könnte. — Das zwischen 194 und 225° C. Uebergegangene bestand noch wesentlich aus Lutidin, gemengt mit einer kohlenstoffreicheren Base; die Portionen von 225° bis 238° und von 238° bis 255° C. Siedepunct enthielten die Base $C_{16}H_{11}N$, welche von Anderson (mit dem Siedepunct 180° C.) auch aus dem Knochenöl isolirt und Collidin (S. 488) genannt worden ist. Der über 260° C. übergehende Antheil, bei dessen Destillation sich

etwas Wasser bildete und dessen Menge zu weiterer Reinigung zu unbedeutend war, gab bei der Analyse Zahlen, aus welchen sich die Formel $C_{18}H_{13}N$ ableitet. Diese Base nennt Williams, wegen ihrer geringen Flüchtigkeit, *Parvolin*; sie entspricht dem Cumidin der Anilinreihe. — In einer späteren Mittheilung (1) zeigt Williams, dafs in dem flüchtigeren, unter und bei 98° siedenden Antheil der Basen aus dem Schieferöl von Dorsetshire neben Picolin auch Pyridin, $C_{10}H_5N$ enthalten ist. Er bewirkte die Trennung, besser als durch fractionirte Destillation, durch successive Krystallisation der Platindoppelsalze. Das Basengemisch von obigem Siedepunkt wurde mit Salzsäure übersättigt, mit Platinchlorid vermischt und bis zur Lösung des Niederschlags verdünnt. Beim Verdunsten über Schwefelsäure krystallisirten zuerst blafsgelbe, fast halbzolllange, schwertförmige Krystalle, neben dicken und flachen vierseitigen, tief rubinrothen Prismen, deren nahezu gleicher (31,48 bis 31,70 pC.) Platingehalt dem Lutidin (berechnet 31,5 pC.) entsprach; die zweite, aus dicken Prismen bestehende Krystallisation enthielt 31,8 pC. Platin (Lutidin), die dritte, in langen dünnen quadratischen Prismen, 32,29 pC. (Picolin, berechnet 32,94 pC.), die vierte, in harten kurzen, tief rothen Prismen 32,69 pC. (Picolin), die fünfte endlich, in tief orangegelben strahligen Nadeln, gab 34,71 pC. Platin, entsprechend dem Pyridin, $C_{10}H_5N$, dessen Platinsalz 34,60 pC. Metall erfordert (2). Die aus dem Schieferöl von Dorsetshire erhaltenen flüchtigen Basen sind demnach folgende :

Flüchtige Basen aus bituminösen Schiefern.

(1) Phil. Mag. [4] VIII, 209; J. pr. Chem. LXIV, 53. — (2) Um bei der Analyse der Platindoppelsalze richtige Zahlen zu erhalten, ist es erforderlich, dieselben im gepulverten Zustande mit einer Mischung von Alkohol und Aether zu waschen, wodurch ein harzartiger Körper entfernt wird, der das Zusammenballen des Pulvers verursacht. Auch geschieht das Trocknen derselben am Besten über Schwefelsäure, da sie schon bei 100° eine Zersetzung erleiden.

Pyridin	$C_{10}H_5N$	entsprechend dem		?	
Picolin	$C_{12}H_7N$	»	»	Anilin	$C_{12}H_7N$
Lutidin	$C_{14}H_9N$	»	»	Toluidin	$C_{14}H_9N$
Collidin	$C_{16}H_{11}N$	»	»	Xylidin	$C_{16}H_{11}N$
Parvolin	$C_{18}H_{13}N$	»	»	Cumidin	$C_{18}H_{13}N$

Thialdin. A. Göfsmann (1) hat das Thialdin $C_{12}H_{13}NS_4$, dessen Beziehung zum Leucin $C_{12}H_{13}NO_4$ schon Cahours (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 846) angedeutet hatte, in letzteren Körper umgewandelt. Man erhitzt Thialdin mit frisch gefälltem Silberoxyd in einer verschlossenen Glasröhre 3 bis 4 Stunden lang in siedendem Wasser, filtrirt sodann vom Schwefelsilber ab und verdampft. Der krystallinisch erstarrende Rückstand hat alle Eigenschaften des Leucins. Er war leicht löslich in heifsem absolutem Alkohol, schmelzbar und sublimirte beim Erhitzen vollständig. Mit Bleioxydhydrat gelingt die Verwandlung weniger leicht.

Valeraldin. F. Beifsenhirtz (2) hat das dem Thialdin homologe Valeraldin $C_{30}H_{31}NS_4$ dargestellt. Die Ammoniakverbindung des Aldehyds der Valeriansäure (Valeral-Ammoniak) wurde in ammoniakhaltigem Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die Krystalle verschwanden allmälig und auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelte sich das Valeraldin als dickflüssiges Oel an. Es besitzt einen nicht sehr starken, unangenehmen Geruch, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, reagirt alkalisch, wird nicht fest in einem Gemenge von Kochsalz und Schnee, und ist, wie es scheint, ohne Zersetzung flüchtig. Die Zusammensetzung der Base ist durch Analyse des salzs. Salzes $C_{30}H_{31}NS_4$, HCl ermittelt, welches man durch Behandeln des Oels mit Salzsäure erhält; es krystallisirt aus heifsem Weingeist in weifsen Nadeln. Salpeters. Silberoxyd fällt aus der wässerigen Lösung anfangs Chlorsilber, das bald schwarz von Schwefelsilber wird; es läfst sich in dieser Weise der Base aller Schwefel entziehen. — Auch R.

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 184; J. pr. Chem. LXIII, 190; Pharm. Centr. 1854, 672. — (2) Ann. Ch. Pharm. XC, 109; J. pr. Chem. LXII, 285; Pharm. Centr. 1854, 568.

Parkinson (1) hat das Valeraldin aus Valeralammoniak mit Schwefelwasserstoff dargestellt.

Oxals. Anilin krystallisirt nach Schabus (2) triklinometrisch. Anilin.

Das *Dinitranilin* (3) fand Schabus (4) monoklinometrisch krystallisirend, mit den Flächen (∞P∞) . ∞P∞. — P. + P∞, und mit dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 1,3954 : 1,4406 (Winkel der beiden ersteren Axen = 85°1'); — P : — P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 122°56'; — P : (∞ P ∞) = 118°32'; ∞ P ∞ : + P ∞ = 122°18'. Die Krystalle sind sehr leicht spaltbar parallel ∞ P ∞.

Die Krystalle des *salzs. Azophenylamins* (5) sind nach Schabus (6) rhombische Combinationen mit den Flächen P . 0P . ∞ P̆ 2 . ∞ P̆ ∞ . ∞ P̄ ∞ und dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 2,1892 : 1,5549 (P : P in den Endkanten = 119°21' und 137°58', in den Seitenkanten = 76°32'; ∞ P̆ 2 : ∞ P̆ 2 im brachydiagonalen Hauptschnitt = 70°18').

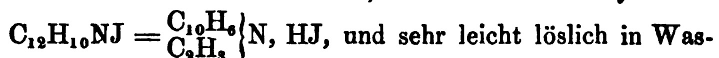
Erhitzt man, nach R. J. Morley und J. S. Abel (7), Toluidin mit überschüssigem Jodäthyl in verschlossener Röhre mehrere Tage im Wasserbad, so erhält man anfangs eine Krystallmasse, sodann eine obenaufschwimmende ölige Schichte, welche nach der Entfernung des Jodäthyls das jodwasserstoffs. Aethyltoluidin darstellt. Es besitzt einen eigenthümlichen lauchartigen Geruch. Mit starker Kalilauge destillirt liefert es das Aethyltoluidin als farbloses, eigenthümlich riechendes Oel, dessen Siedepunct bei 217° C. liegt; sein spec. Gew. ist 0,9391 bei 15°,5 C. Das vorsichtig dar- Toluidin.

(1) In der S. 442 angef. Abhandl. — (2) In der S. 16 angef. Schrift, 196. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 554. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 169. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 556. — (6) In der S. 16 angef. Schrift, 71; Haidinger's Untersuchung der Farbenverhältnisse vgl. daselbst. — (7) Chem. Soc. Qu. J. VII, 68; Ann. Ch. Pharm. XCIII, 311; Pharm. Centr. 1854, 507; J. pr. Chem. LXIV, 79.

Toluidin. gestellte Platindoppelsalz entsprach im Platingehalt der Formel $C_{18}H_{13}N$, HCl, $PtCl_2 = C_{14}H_7, C_4H_5, H_2$, N, Cl + $PtCl_2$. Auch die Analyse der freien Base ergab die Formel $C_{18}H_{13}N = C_{14}H_7, C_4H_5$, H, N.

Durch mehrtägiges Erhitzen von Aethyltoluidin mit Jodäthyl erhält man die Jodverbindung einer neuen Base, des Diäthyltoluidins; sie krystallisirt, nach der Entfernung des überschüssigen Jodäthyls, in feinen sechsseitigen Prismen, ist sehr leicht löslich in Wasser, aus welchem sie sich in öligen Tropfen ausscheidet, die beim Berühren mit einem Glasstab krystallinische Form annehmen. An der Luft wie durch Alkohol scheint die Verbindung zersetzt zu werden. Ihr Jodgehalt entspricht der Formel $C_{22}H_{18}N$, J = $C_{14}H_7$, 2 C_4H_5, N, HJ. Durch Destillation mit Kali erhält man daraus das Diäthyltoluidin als farbloses, bei 229° C. siedendes Liquidum, von 0,9242 spec. Gew. bei 15°,5 C. Die Analyse der Base entsprach der Formel $C_{22}H_{17}N = C_{14}H_7$, 2 C_4H_5, N. Das harzartige Platindoppelsalz eignet sich nicht zur Analyse. — Durch mehrtägiges Erhitzen von Diäthyltoluidin mit Jodäthyl, bis sich in der Flüssigkeit feine prismatische Krystalle zeigen, und Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls erhält man die Jodverbindung des Triäthyltoluidinammoniums als schweres Oel, welches durch Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd eine sehr bittere und stark alkalisch reagirende Lösung liefert, die sich gegen Metalloxyde ähnlich dem Kali und dem Teträthylammoniumoxyd verhält. Sie giebt mit Baryt-, Strontian-, Kalk- und Magnesiasalzen weiſse Niederschläge, löst frisch gefällte Thonerde, Zink-, Blei-, Antimonoxyd, Zinnoxyd und Zinnoxydul, aber nicht Chromoxyd; Quecksilberoxydsalze werden weiſs gefällt. Das in schönen Nadeln krystallisirende Platinsalz entspricht der Formel $C_{26}H_{22}NCl$, $PtCl_2 = C_{14}H_7$, 3 C_4H_5, N, Cl + $PtCl_2$. — Diese Versuche stellen die vollkommene Analogie in der Constitution des Anilins und des luidins fest.

Vermischt man, nach **Stahlschmidt** (1), Nicotin mit einem Ueberschufs von Jodmethyl, so findet so lebhafte Einwirkung statt, dafs die Masse nach und nach in lebhaftes Sieden geräth. Nach dem Erkalten hat man eine krystallinische, etwas dunkel gefärbte Verbindung, die durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten wird. Sie ist jodwasserstoffs. Methylnicotin Nicotin.



$C_{12}H_{10}NJ = \left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N$, HJ, und sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol und fast gar nicht in Aether löslich. Durch Behandeln dieses Salzes mit frisch gefälltem Silberoxyd erhält man die Base in Lösung, die sich aber selbst beim Verdunsten über Schwefelsäure dunkel färbt, und einen zähen, nicht krystallinischen Rückstand läfst. Die Lösung der Base ist geruchlos, schmeckt bitter, reagirt stark alkalisch, wirkt auf die Epidermis wie Kalilauge und neutralisirt die Säuren vollkommen. Kupferoxyd- und Eisenoxydsalze werden von ihr gefällt; frisch gefälltes Thonerdehydrat löst sich mit Leichtigkeit darin auf. Die Salze des Methylnicotins sind alle leicht in Wasser löslich; die salpeters., salzs., schwefels. und schwefelblaus. Verbindung läfst sich, obgleich schwierig, krystallisirt erhalten. Das Methylnicotingoldchlorid, $C_{12}H_{10}NCl$, $AuCl_3$ ist ein hellgelber, in kaltem Wasser und in Weingeist fast unlöslicher Niederschlag. Das Platindoppelsalz läfst sich aus heifsem Wasser als krystallinisches Pulver erhalten; es hat die Formel $C_{12}H_{10}NCl$, $PtCl_2$. Mit Quecksilberchlorid erzeugt das salzs. Salz einen weifsen Niederschlag, der sich aus heifsem Wasser in warzigen Krystallen absetzt; er ist $C_{12}H_{10}NCl + 4\ HgCl$. Gegen Palladiumchlorür verhält sich das salzs. Methylnicotin der entsprechenden Aethylverbindung analog.

Eine Mischung von Jodamyl und Nicotin wird, selbst nach mehrtägigem Erhitzen im Wasserbade in einer zuge-

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 218; Pharm. Centr. 1854, 680; J. pr. Chem. LXIII, 89.

schmolzenen Röhre, nach dem Erkalten nicht fest. Wasser löst aus dem braunen Syrup das gebildete jodwasserstoffs. Amylnicotin auf. Durch Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd erhält man neben Jodsilber eine fast farblose Lösung der Base, die sich dem Methylnicotin gleich verhält. Sie bildet, wie es scheint, keine krystallisirbaren Salze. Das Platindoppelsalz hat, nach der von Stahlschmidt ausgeführten Platinbestimmung, die Formel $C_{20}H_{18}NCl, PtCl_2$.

Coniin. A. v. Planta und A. Kekulé (1) haben als Fortsetzung ihrer im Jahresber. f. 1853, S. 470 besprochenen Untersuchungen über das Nicotin auch das Coniin in seinem Verhalten gegen Jodäthyl studirt. Die von ihnen verwendete Base, von E. Merck bezogen und stets nach dem Verfahren von Geiger und Hesse bereitet, zeigte nicht immer gleiches Verhalten gegen Jodäthyl; aus Planta's und Kekulé's Versuchen ergiebt sich mit Wahrscheinlichkeit, dafs das käufliche Coniin bald nur aus der Base $C_{16}H_{15}N$, dem eigentlichen Coniin, bald aus einem Gemenge dieser letzteren mit einem um C_2H_2 höheren Glied $C_{18}H_{17}N$, von ihnen Methylconiin genannt, besteht.

Eine Sorte Coniin lieferte nach halbstündigem Sieden mit überschüssigem Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre eine zähflüssige Masse, die selbst nach mehrwöchentlichem Stehen keine Krystallisation zeigte. Kalilauge schied aus der wässerigen Lösung derselben ein gelbliches Oel ab, von basischen Eigenschaften, dem Coniin ähnlich riechend, welches nach der Rectification im Wasserstoffstrom farblos wurde, leichter als Wasser und darin in der Kälte etwas leichter löslich als in der Wärme, sofern sich, wie beim Coniin, eine kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen trübte. Die Analyse führte zur Formel $C_{20}H_{19}N$. Planta und Kekulé nennen diese Base Aethylconiin $= \left.\begin{matrix}C_{16}H_{14}\\C_4H_5\end{matrix}\right\} N$.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 129; J. pr. Chem. LXI, 491; Pharm. Centr. 1854, 278; Ann. ch. phys. [3] XLI, 182.

Die Salze derselben lassen sich nicht leicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten; das Platindoppelsalz, aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt oder durch Verdunsten über Schwefelsäure gewonnen, ergab die Formel $C_{20}H_{19}N$, HCl, $PtCl_2$. Auch mit Goldchlorid und Quecksilberchlorid bildet die Base Doppelsalze, die in krystallinischer Gestalt erhalten werden können. Mit Jodäthyl liefert das Aethylconiin schon in der Kälte nach 12stündigem Stehen eine in heifsem Wasser schmelzbare Krystallmasse, welche aus der Jodwasserstoffverbindung des Diäthylconiins besteht. Durch Behandeln derselben mit frisch gefälltem Silberoxyd wurde eine geruchlose, scharf bittere und stark alkalische wässerige Lösung erhalten. Das durch vorsichtiges Verdampfen der salzs. Lösung der Base mit Platinchlorid erhaltene Doppelsalz führte zur Formel $C_{24}H_{23}N$, HCl, $PtCl_2$. Das Golddoppelsalz bildet einen schwefelgelben, halbflüssigen Niederschlag, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt; die Quecksilberchloridverbindung ist weifs, flockig, beim Erhitzen schmelzend. Coniin.

Während die vorstehend beschriebenen äthylirten Basen nur aus einer Sorte Coniin erhalten werden konnten, lieferten andere bei der Behandlung mit Jodäthyl neben dem syrupartigen Jodäthylconiin auch eine krystallinische Jodverbindung, und zwar, wie es scheint, in verschiedenen Mengen. Vermischt man die wässerige Lösung der beiden Verbindungen mit Kalilauge, so erhält man ein braunes Oel, das sich bald in zwei Schichten trennt, eine obere flüssige, hauptsächlich aus Aethylconiin bestehende, und eine untere krystallinisch erstarrende; auch in der milchicht getrübten Kalilauge bilden sich beim längeren Stehen die nämlichen Krystalle von bedeutender Länge. Sie bestehen aus der Jodverbindung des Aethyl-Methylconiins = $C_{22}H_{22}NJ$. Um sie rein zu erhalten wascht man sie, nach Entfernung der Kalilauge, mit alkoholhaltigem Aether aus. Sie bildet dann ein schneeweifses Krystallpulver, leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether und in alkalischen Flüs-

Coniin. sigkeiten. Die wässerige Lösung liefert, mit Silberoxyd zersetzt, die Base als farb- und geruchlose, ätzend wirkende Flüssigkeit, die leicht Kohlensäure anzieht. Ihre Salze, selbst das kohlens., sind krystallisirbar, in Wasser löslich, meist zerfliefslich. Das Platindoppelsalz bildet gelbe prachtvolle Octaëder, wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in heifsem, unlöslich in Aether und in Alkohol. Seine Formel ist $C_{22}H_{22}NCl$, $PtCl_2$; die des Golddoppelsalzes $C_{22}H_{22}NCl$, $AuCl_3$; mit Quecksilberchlorid bildet die salzs. Base zwei Verbindungen, eine mit 6 und eine andere mit 5 Aeq. Quecksilberchlorid. — Das Verhalten des Aethyl-Methylconiins spricht dafür, dafs es den Ammoniumbasen angehört. Durch Behandlung mit Jodäthyl wird kein weiteres Aethyläquivalent aufgenommen; die Jodverbindung zerfällt beim Erhitzen in Jodäthyl und in eine nach Coniin riechende Base, und die concentrirte Lösung der reinen Base liefert bei der Destillation neben Wasser und Aethylengas eine neue ölartige Base, das Methylnicotin $C_{18}H_{17}N$, nach der Gleichung: $C_{22}H_{22}NO = C_{18}H_{17}N + C_4H_4 + HO$. Dieses letztere ist ein farbloses, dem Coniin ähnlich riechendes Oel, leichter als Wasser, in demselben etwas löslich mit stark alkalischer Reaction. Die kalte Lösung trübt sich beim Erwärmen.

Planta und Kekulé überzeugten sich noch durch Bestimmung des relativen Stickstoffgehalts einiger käuflichen Coniinsorten, so wie durch die Analyse der Platindoppelsalze, dafs dieselben ein Gemenge zweier Basen $C_{16}H_{15}N$ und $C_{18}H_{17}N$ sein müssen; sie halten es selbst nicht für unwahrscheinlich, dafs manches Coniin noch eine dritte Base von der Formel $C_{14}H_{13}N$ enthalten könne, sofern sie neben Aethylconiin die Bildung einer geringen Menge einer kohlenstoffärmeren äthylirten Base beobachteten. Wir hätten also:

Coniin	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{14}\\H\end{matrix}\right\}N$	Aethylconiin	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{14}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$
Methylconiin	$C_{18}H_{17}N$	Aethylmethylconiin	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_{17}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}NO$
		Diäthylconiin	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{14}\\2\,C_4H_5\end{matrix}\right\}NO.$

F. Keller (1) hat gezeigt, dafs das sublimirte Theobromin gerade so zusammengesetzt ist, wie das reine nicht sublimirte, dessen Formel von Glasson ermittelt ist (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 633). Die Sublimation des Theobromins findet statt zwischen 290 und 295° C.; es bildet glänzende mikroscopische Krystalle des rhombischen Systems, unter denen die Form $\infty \check{P} 2 . P$ in keulenförmigen Aggregaten parallel der Hauptaxe am häufigsten zu beobachten war. Theobromin.

Nach W. Delffs (2) erhält man in Lösungen von Caffeïn in Säuren durch Kaliumquecksilberjodid (erhalten durch Sättigung von Jodkalium mit rothem Jodquecksilber) einen voluminösen Niederschlag, der sich in kurzer Zeit in ein Haufwerk von weifsen glänzenden Krystallnadeln, einer Verbindung von jodwasserstoffs. Caffeïn mit Jodquecksilber, verwandelt. Die Niederschläge, welche in Lösungen anderer Basen (welche Delffs einzeln bezeichnet) durch Kaliumquecksilberjodid entstehen, behalten dagegen ihre ursprüngliche amorphe Beschaffenheit bei. Caffeïn.

Nach Schabus (3) krystallisirt das Caffeïn-Quecksilbercyanid (4) rhombisch; die kleinen nadelförmigen Krystalle zeigen die Combination $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \bar{P} 4$, mit dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen $= 1 : 1,7851 : 0,8381$. Im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 129^{\circ}45'$, $P : P = 100^{\circ}36'$.

Erwärmt man, nach F. Rochleder u. R. Schwarz (5), Amalinsäure (ein Oxydationsproduct des Caffeïns mittelst Chlor, Jahresber. f. 1849, 382; f. 1850, 435) mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligs. Ammoniak im Ueberschufs, so erhält man eine blafsgelbe, in der

(1) Ann. Ch. Pharm. XCII, 71; J. pr. Chem. LXIV, 190; Pharm. Centr. 1855, 95; Chem. Gaz. 1854, 476. — (2) N. Jahrb. Pharm. II, 31; Pharm. Centr. 1854, 895. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 82. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 549. — (5) Wien. Acad. Ber. XII, 190; J. pr. Chem. LXIII, 129; Pharm. Centr. 1854, 701.

Caffeïn. Siedehitze dunkler gelbe Lösung, die nach einigen Minuten in Folge der Bildung weifser, seideglänzender, nadelförmiger Krystalle breiartig erstarrt, indem die gelbe Farbe verschwindet. Für die ausgeschiedene Verbindung stellen Rochleder und Schwarz die Formel $C_{20}H_{14}N_4O_{11}$ auf; sie betrachten dieselbe als eine Verbindung der Oxalursäure der Caffeïn-Reihe mit dem Murexan dieser Reihe, *minus* 1 Aeq. Wasser.



$$C_{20}H_{14}N_4O_{11} + HO = \begin{cases} C_4H_4, \ C_6H_3N_2O_7 \ \text{Oxalursäure} \\ C_4H_4, \ C_6H_4N_2O_5 \ \text{Murexan} \end{cases}$$

Im feuchten Zustande färbt sich diese Verbindung durch den Ammoniakgehalt der Atmosphäre bald rosenroth; erhitzt zerfällt sie, unter Ausstofsung eines theils farblosen, theils purpurfarbigen Rauchs. In allen Lösungsmitteln ist sie sehr schwer löslich, oder unlöslich; nur in Säuren löst sie sich mit Leichtigkeit. Mit Platinchlorid liefert die salzs. Lösung weder für sich, noch auf Zusatz von Alkohol oder Aether einen Niederschlag. Längere Zeit mit wässerigem Platinchlorid in Berührung zersetzt sich die Verbindung, unter Ausscheidung einer Platinverbindung in lichtgelben, in Alkohol unlöslichen Krystallen, welche 58,77 pC. Platin enthalten; die Verbindung N_2H_6PtCl von Reiset verlangt 58,68 pC. Rochleder und Schwarz stellen eine Gleichung auf, nach welcher aus obiger Formel die der Reiset'schen Verbindung neben einem hypothetischen Körper $C_{20}H_8N_2O_{12}$ entstehen könne.

Chinabasen. J. Bidtel (1) hat den Gehalt an Basen in einer ächten Cinchonaspecies aus dem k. Herbarium in Berlin, die aus der Sammlung von Ruiz abstammte, und zwar in der Rinde des Stammes, sowie der dickeren und dünneren Zweige bestimmt. Er fand in 100 Th.

(1) J. pr. Chem. LXI, 257; Arch. Pharm. [2] LXXVII, 121; Pharm. Centr. 1854, 866.

Rinde	Chinin	Cinchonin
des Stammes	2,72	0,313
der dicken Zweige	1,33	2,73
der dünnen Zweige	1,03	1,89

In der Rinde von *Henlea rosea* fand Bidtel weder Chinin noch Cinchonin.

Chinin. Herring (1) kocht, zur Darstellung von Chinin (ohne Anwendung von Alkohol), die gepulverte Rinde mit ätzendem Natron aus, um die extractiven und gummiartigen Farbstoffe auszuziehen, dann nach dem Auswaschen dreimal mit Schwefelsäure, das erstemal mit stärkerer, dann mit schwächerer; das letzte Decoct dient später zum Ausziehen frischer Rinde. Die beiden ersten sauren Decocte werden bei etwa 50° C. verdampft, von etwa ausgeschiedenem Farbstoff abfiltrirt und die Lösung mit Natron gefällt. Der ausgewaschene und in verdünnter Schwefelsäure gelöste Niederschlag liefert durch Krystallisation unreines schwefels. Chinin, Chinidin und Cinchonin, die durch Pressen, Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle gereinigt werden. Um die durch das Aetznatron ausgezogenen Basen nicht zu verlieren, verdampft man die Lösung mit überschüssiger Salzsäure, entfernt den ausgeschiedenen Farbstoff und fällt mit Kalkhydrat. Aus dem Kalkniederschlag extrahirt man die Basen mit Terpentinöl oder Benzol und vermischt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Die unter dem Oel sich sammelnde Lösung der schwefels. Salze wird abgezogen und wie oben angegeben mit Natron behandelt.

A. Strecker (2) hat zur Lösung der Frage, ob das Chinin nach der Formel $C_{38}H_{22}N_2O_4$ oder $C_{40}H_{24}N_2O_4$ zusammengesetzt sei, neue Analysen der reinen Base wie

(1) Aus Dingl. pol. J. CXXXII, 211 in J. pr. Chem. LXII, 505. — (2) Das chem. Labor. d. Univ. Christiania 1854, 88; Ann. Ch. Pharm. XCI, 155; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 445; Pharm. Centr. 1854, 661; Ann. ch. phys. [3] XLII, 369; Compt. rend. XXXIX, 59; Phil. Mag. [4] VIII, 123.

Chinin. einiger ihrer Salze angestellt. Sie bestimmten ihn, wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung seiner eigenen mit den älteren Analysen zu ersehen, den Ausdruck $C_{40}H_{24}N_2O_4$ als den richtigen anzunehmen.

berechnet				Liebig		Regnault	Laurent		Strecker	
C_{38}	73,5	C_{40}	74,1	74,2	73,3	73,5	73,3	73,5	74,0	74,1
H_{22}	7,1	H_{24}	7,4	7,6		7,6	7,1	7,1	7,5	7,5
N_2	9,0	N_2	8,6	8,1		8,5				
O_4	10,4	O_4	9,9							

Versetzt man das officinelle schwefels. Chinin mit salpeters. Baryt und läfst die Lösung freiwillig verdunsten, so bilden sich grofse durchsichtige prismatische Krystalle, von der Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$, HO, NO_5 + 2 HO. Für das officinelle schwefels. Chinin bestätigt Strecker die Angabe Robiquet's, dafs das an trockener Luft verwitterte Salz noch 2 Aeq. Krystallwasser enthalte, also = $C_{40}H_{24}N_2O_4$ + HO, SO_3 + 2 HO sei; bei 120° verliert es diese beiden Wasseräquivalente. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Chinin mit salpeters. Silberoxyd, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, der nach dem Abwaschen mit Alkohol sich in kochendem Wasser löst. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer kleisterartigen Masse, die sich nach einiger Zeit in farblose Krystalle verwandelt. Dieselben sind eine Verbindung von Chinin mit salpeters. Silberoxyd von der Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$ + AgO, NO_5 + HO; das eine Wasseräquivalent geht bei 110° weg. Die Verbindung bedarf 300 Th. kalten Wassers zur Lösung.

Strecker hat, zur weiteren Feststellung des Aequivalents des Chinins, auch das Verhalten dieser Base gegen Jodäthyl und Jodmethyl untersucht, wie dies von Stahlschmidt für das Cinchonin (S. 509) geschehen ist. Bringt man zu einer alkoholischen oder ätherischen Lösung von Chinin Jodäthyl, so bilden sich nach wenigen Stunden schwach gelblich gefärbte Krystalle, deren Menge bei längerem Stehen allmälig zunimmt. Dieselben lösen sich leicht in kochendem Wasser und scheiden sich in langen, um

einen gemeinsamen Mittelpunkt gruppirten Nadeln wieder aus. Sie sind farblos, seideglänzend, sehr leicht, von äufserst bitterem Geschmack, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Sie verändern bei 110° ihr Gewicht nicht, in höherer Temperatur schmelzen sie und erstarren beim Erkalten glasartig. Die Analyse ergab die Formel $C_{44}H_{29}N_2O_4J$; die Verbindung ist Jodäthylchinin, welches nach der Gleichung $C_{40}H_{24}N_2O_4 + C_4H_5J = C_{44}H_{29}N_2O_4J$ entsteht. — Ueberläfst man eine ätherische Lösung von Chinin mit Jodmethyl gemischt sich selbst, so scheiden sich nach einiger Zeit Nadeln von Jodmethylchinin, $C_{42}H_{27}N_2O_4J$ aus, die in jeder Hinsicht dem Jodäthylchinin ähnlich sind. — Die Lösung beider Jodverbindungen wird durch Ammoniak nicht gefällt, und nur ein grofser Ueberschufs von Kalilauge bringt darin einen Niederschlag hervor, welcher aus der in Kalilauge unlöslichen Jodverbindung besteht. Silberoxyd bildet mit der wässerigen Lösung des Jodäthylchinins gelbes Jodsilber, und nach Entfernung von allem Jod hat man eine stark alkalische Flüssigkeit, die im Vacuum über Schwefelsäure einen unkrystallinischen Rückstand hinterläfst, der nur sehr langsam hart und pulverisirbar wird. In Wasser und in Alkohol ist derselbe leicht löslich; die wässerige Lösung scheidet auf Zusatz von Aether einen Syrup ab, der allmälig in farblose Krystallnadeln übergeht. Die wässerige Lösung der Base schmeckt kaustisch und bitter; sie zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an, unter Bildung eines krystallinischen, auch nach dem Sättigen mit Kohlensäure alkalisch reagirenden Salzes. Diese von Strecker Aethylchinin (eigentlich Aethylchiniumoxydhydrat) genannte Base läfst sich nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande darstellen; sie zersetzt sich bei 120° unter Verbreitung eines an Chinolin erinnernden Geruchs; mit Säuren bildet sie meistens krystallisirbare Verbindungen. Die mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzte Lösung des Aethylchinins liefert beim Verdunsten im Wasserbad einen syrupartigen Rückstand,

Chinin.

Chinin. der unter absolutem Alkohol sich in ein Haufwerk von Krystallnadeln verwandelt. Sie sind in Alkohol schwerlöslich, in Wasser leichtlöslich, daraus nicht wieder krystallisirend. Die Lösung reagirt sauer, wird durch Ammoniak nicht und durch Kali nur in concentrirter Lösung gefällt. Der Wasser- und Schwefelsäuregehalt des Salzes entsprachen der Formel $C_{44}H_{29}N_2O_5$, $SO_3 + HO$, $SO_3 + 4 HO$. Ein anderes schwefels. Salz erhält man durch Fällen einer wässerigen Lösung von Jodäthylchinin mit schwefels. Silberoxyd. Das Filtrat liefert beim Verdampfen ein krystallisirbares, in Wasser weniger, in Alkohol leichter lösliches Salz von der Formel $C_{44}H_{29}N_2O_5$, $SO_3 + 8 HO$. — Chlor-Aethylchinin, $C_{44}H_{29}N_2O_4Cl$ läfst sich erhalten durch Sättigen der Base mit Salzsäure, oder besser, indem man eine Lösung von Jodäthylchinin mit salpeters. Silberoxyd zersetzt und das concentrirte und nicht krystallisirbare salpeters. Aethylchinin mit einer gesättigten Chlornatriumlösung mischt, wo sich das Salz in feinen, zu halbkugelförmigen Massen vereinigten Nadeln ausscheidet. Sie lassen sich durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten. Das Platindoppelsalz hat die Formel $C_{44}H_{29}N_2O_4Cl + HCl + 2 PtCl_2$. — Es ergiebt sich hieraus, dafs das Aethylchinin eine dem Ammoniumoxydhydrat entsprechende Base, eine Ammoniumbase ist, und dafs das Chinin selbst den Nitrylbasen angehört und in dessen Aequivalent, wie es durch die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$ ausgedrückt wird, drei zusammengesetzte Radicale von bis jetzt unbekannter Constitution enthalten sein müssen.

Schwefelbläue. Chinin krystallisirt nach Schabus (1) monoklinometrisch, mit den Flächen $\infty P . 0 P . + P$ und dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,6743 : 0,9805 (Winkel der beiden ersteren Axen = 78°13′); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 179.

$\infty P : \infty P = 112^\circ 6'$, $+ P : + P = 116^\circ 24'$; $0 P : \infty P = 99^\circ 45'$, $0 P : + P = 111^\circ 35'$.

Das *Cinchotin* (1) krystallisirt nach Schabus (2) monoklinometrisch, mit den Flächen $0 P . \infty P \infty . + P . - P$, und mit dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 1,0391 : 0,4820 (Winkel der beiden ersteren Axen = $77^\circ 20'$); $0 P : + P = 70^\circ 32'$; $+ P : \infty P \infty = 108^\circ 18'$; $- P : \infty P \infty = 118^\circ 30'$. Cinchotin.

Als *Cinchonin* erhaltene monoklinometrische Krystalle zeigten nach Schabus (3) Bestimmung die Flächen $\infty P . \infty P \infty . 0 P$, das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,6702, den Winkel der Klinodiagonale zur Hauptaxe = $72^\circ 41'$, die Neigung $0 P : \infty P = 100^\circ 5'$, $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = $70^\circ 9'$. Die Krystallform von *schwefels. Cinchonin* bestimmte Schabus (4) als monoklinometrisch, die vorkommenden Flächen als $\infty P . (\infty P 5) . \infty P \infty . 0 P$, das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,4137, den Winkel der Klinodiagonale zur Hauptaxe = $83^\circ 16'$, die Neigung $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = $45^\circ 14'$, $0 P : \infty P = 92^\circ 35'$. Die Krystalle sind sehr vollkommen spaltbar parallel $0 P$ und $\infty P \infty$. Cinchonin.

C. Stahlschmidt (5) hat gezeigt, dafs in dem Cinchonin und Chinidin ein Aeq. Wasserstoff durch Methyl vertreten werden kann.

Gepulvertes Cinchonin erwärmt sich mit Jodmethyl unter Bildung von jodwasserstoffs. Methylcinchonin, das aus heifsem Wasser in nadelförmigen Krystallen anschiefst. Es hat die Formel $C_{38}H_{21}(C_2H_3)N_2O_2$, JH. Durch Kali, Natron oder Ammoniak wird die Base daraus nicht abgeschieden, durch Zersetzung mit Silberoxyd erhält man aber dieselbe in wässeriger Lösung, welche beim Verdampfen sich

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 420. — (2) In der S. 16 angef. Schrift, 171. — (3) Daselbst, 173. — (4) Daselbst, 174. — (5) In der S. 499 angef. Abhandl.

dunkel färbt und dann nicht mehr vollständig in Wasser löslich ist. Sie fällt Metalloxyde von der Formel R_2O_3; ihre Salze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol und schwierig krystallisirbar. Das Platindoppelsalz hat, nach der Platinbestimmung, die Formel



$$C_{40}H_{24}N_2O_2,\ 2\ HCl,\ PtCl_2,\ 2\ HO.$$

Chinidin. Gegen Chinidin verhält sich das Jodmethyl genau wie gegen Cinchonin. Das in weifsen glänzenden Nadeln krystallisirende jodwasserstoffs. Methylchinidin hat nach Stahlschmidt's Analyse die Formel $C_{36}H_{21}(C_2H_3)N_2O_2 + HJ$, woraus sich ergiebt, dafs die von Leers (1) für das Chinidin aufgestellte Formel richtig ist. Das Methylchinidin, wie es in wässeriger Lösung durch Behandlung des jodwasserstoffs. Salzes mit Silberoxyd erhalten wird, verhält sich dem Methylcinchonin ganz ähnlich. — Auch mit Chinin erhielt Stahlschmidt die methylirte Base.

Morphin. Morphin krystallisirt nach Schabus (2) rhombisch, in Combinationen der Flächen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty$, mit dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 2,1539 : 1,0766 (im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 126^\circ 53'$, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 130^\circ 11'$).

Codeïn. Nach J. Brown (3) entsteht bei Zusatz von wässerigem Chlorjod (vgl. S. 424 f.) zu einer concentrirten Lösung von salzs. Codeïn ein gelber krystallinischer, in Wasser unlöslicher, in siedendem Alkohol löslicher Niederschlag. Aus einer nicht allzu concentrirten alkoholischen Lösung scheidet sich derselbe beim Erkalten in sternförmigen Krystallgruppen, aus einer concentrirteren amorph ab; er ist jodhaltig, aber der Gehalt an Jod vermindert sich beim Umkrystallisiren. Er löst sich in Salzsäure; die salzs. Lösung scheidet beim Erhitzen eine ölige, später flockig erstarrende Substanz aus, wird durch Ammoniak und durch Kali gefällt, und giebt mit Platinchlorid einen gelben Nie-

(1) Jahresber. f. 1852, 533. — (2) In der S. 16 angef. Schrift, 74. — (3) In der S. 424 angef. Abhandl.

derschlag, dessen Platingehalt der Formel $C_{36}H_{19}J_2NO_6$, HCl, $PtCl_2 + HO$ entsprach, wonach die neue Verbindung *Dijodocodeïn* wäre.

Opianin. Opianin krystallisirt nach Schabus (1) rhombisch, mit den vorherrschenden Flächen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty . P$ (von letzteren Flächen tritt die Hälfte, allein oder vorherrschend, sphenoïdartig auf) und dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen 1 : 2,0435 : 1,9437 (im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 92^\circ 52'$, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 127^\circ 51'$). Die Krystalle sind vollkommen spaltbar parallel $\infty \breve{P} \infty$. — Alle als Narcotin erhaltenen Krystalle fand Schabus der Form nach mit dem Opianin übereinstimmend.

Papaverin. Th. Anderson (2) hat das Verhalten des Papaverins gegen Salpetersäure, Chlor, Brom und Jod näher untersucht. Die hierzu verwendete Base war von ihm aus den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung und Reinigung des Narcotins gewonnen. Er trennte sie von letzterem, indem er das feine Pulver beider wiederholt mit einer beschränkten Menge Essigsäure digerirte und die neutral gewordene, gesättigte und vom ungelösten Narcotin abfiltrirte Lösung mit Ammoniak fällte. Der Niederschlag bestand, nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, aus reinem Papaverin. Es liefs sich diese Base auch in gröfserer Menge aus dem Niederschlag gewinnen, der durch basisch-essigs. Bleioxyd in der ersten Mutterlauge des rohen Narcotins entstand. Beim Auskochen des feingepulverten Niederschlags mit Alkohol wurde eine stark dunkel gefärbte Lösung erhalten, die beim Erkalten zuerst einige Krystalle von Narcotin absetzte, sodann beim weiteren Verdampfen eine dunkle harzartige Substanz hin-

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 76. — (2) R. Soc. Edinb. Transactions XXI, part 1, 195; Chem. Gaz. 1855, 21; Ann. Ch. Pharm. XCIV, 235; Pharm. Centr. 1855, 279.

Papaverin. terliefs. Aus dieser zog verdünnte Salzsäure Narcotin und Papaverin aus; die so erhaltene Lösung setzte beim Verdunsten und mehrtägigem Stehen zuerst schwerlösliches salzs. Papaverin ab, während die Mutterlauge das Narcotin enthielt. — Anderson bestätigte durch die Analyse des so gewonnenen Papaverins die von G. Merck (1) dafür aufgestellte Formel $C_{40}H_{21}NO_8$. Es ist so leicht löslich in siedendem Alkohol, dafs eine concentrirte Lösung beim Erkalten fast ganz erstarrt. In verdünnter Salpetersäure löst sich das Papaverin ohne Zersetzung; erhitzt man es aber mit einem Ueberschufs concentrirter Säure, so entwickeln sich rothe Dämpfe, die Flüssigkeit wird dunkelroth und nach und nach scheiden sich orangefarbene Krystalle aus, welche die Flüssigkeit erfüllen. Mit verdünnterer Säure erscheinen die Krystalle langsamer, aber sie sind regelmäfsiger und heller gefärbt; in einem zu grofsen Ueberschufs an Säure sind sie löslicher, als in Wasser. Sie bestehen aus salpeters. Nitropapaverin. Aus ihrer Lösung in siedendem Wasser oder besser in Salpetersäure fällt Ammoniak die Base als hellgelben flockigen Niederschlag, der aus siedendem Alkohol in blafs lederfarbigen Nadeln anschiefst. Das Nitropapaverin ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es bläut geröthetes Lackmus, neutralisirt die Säuren vollständig, damit in Wasser schwer lösliche Salze von derselben Farbe wie die Base bildend. Beim Erhitzen zersetzt es sich mit einer Art von Verpuffung; mit Kalilauge gekocht entwickelt es Spuren einer flüchtigen Base, mit Schwefelsäure färbt es sich nicht purpurroth. Die Analyse führte zur Formel $C_{40}H_{20}(NO_4)NO_8$. Die aus Alkohol krystallisirte Base enthält noch 1 Aeq. (2,29 pC.) Wasser. Das salpeters. Salz, $C_{40}H_{20}(NO_4)NO_8 + HO, NO_5$, bildet vierseitige, orangegelb gefärbte Tafeln, oft von ziemlicher Gröfse; es ist fast unlöslich in kaltem,

(1) Jahresber. f. 1849, 377.

etwas leichter löslich in siedendem Wasser, und noch löslicher in mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuertem Wasser, oder in Alkohol und Aether. Die Leichtigkeit, mit welcher sich dieses schwerlösliche Salz bildet, wird von Anderson benutzt, um das Papaverin nachzuweisen. Das salzs. Salz ist schwer löslich, in blafsgelben Nadeln krystallisirend, ebenso das schwefelsaure. Das Platindoppelsalz $C_{40}H_{20}(NO_4)NO_8$, HCl, $PtCl_2$ ist ein blafsgelber Niederschlag. Papaverin.

Fügt man Bromwasser tropfenweise zu einer Lösung von salzs. Papaverin, so erhält man einen, zuletzt bleibenden Niederschlag von bromwasserstoffs. Brompapaverin, $C_{40}H_{20}BrNO_8$, HBr, das in verdünnter Lösung als weifses Pulver, in concentrirter aber mehr oder weniger gelb gefärbt und harzartig zusammenbackend niederfällt. Aus seiner Lösung in siedendem Alkohol setzt es sich als krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver ab, aus welchem durch Digestion mit Kali oder Ammoniak die Base abgeschieden wird. Das Brompapaverin, dessen Analyse die Formel $C_{40}H_{20}BrNO_8$ ergab, setzt sich aus siedendem Alkohol in kleinen weifsen Nadeln ab, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Seine Salze sind meist schwer löslich.

Leitet man Chlor durch eine Lösung von salzs. Papaverin, so wird die Flüssigkeit braun, indem nach einiger Zeit ein schmutzig-grauer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag entsteht, der aus alkoholischer Lösung einen harzartigen Körper absetzt. Durch Behandlung mit Ammoniak erhält man, indem Salzsäure entzogen wird, ein in Säuren lösliches und durch Ammoniak fällbares Pulver einer gechlorten Base, die sich auch bei Einwirkung von chlors. Kali auf die salzs. Lösung von Papaverin zu bilden scheint.

Aus einer mit Jodtinctur gemischten alkoholischen Lösung von Papaverin setzen sich nach einigen Stunden

Papaverin. kleine Krystalle ab, während die Mutterlauge beim Verdunsten noch einen anderen Körper liefert.

Die zuerst erhaltenen Krystalle nennt Anderson Papaverinterjodid. Ihre Formel ist $C_{40}H_{21}NO_8 + J_3$. Sie scheiden sich aus siedendem Alkohol in kleinen rectangulären Prismen von purpurrother Farbe bei reflectirtem, und dunkelrother bei durchfallendem Licht. Sie sind unlöslich in Wasser, nicht zersetzbar durch verdünnte Säuren; Ammoniak und Kali entziehen das Jod mit Rücklassung des Papaverins. Die aus der Mutterlauge sich absetzende Verbindung bildet, durch Umkrystallisiren aus Alkohol vom Jodüberschufs befreit, zarte Nadeln, die orangegelb sind bei durchfallendem Licht und röthlich bronzefarbig auf der Oberfläche. Sie ist unlöslich in Wasser, löslicher in Alkohol als die vorhergehende, bei 100° beständig, aber stärker erhitzt Jod verlierend. Die Analyse führte zur Formel $C_{40}H_{21}NO_8 + J_5$, weshalb die Verbindung von Anderson Papaverinpentajodid genannt wird. Er läfst es unentschieden, ob ein Aeq. Jod in jeder Verbindung als Jodwasserstoffsäure vorhanden ist, oder nicht. — Erhitzt man Papaverin mit dem vierfachen Gewicht Natronkalk im Oelbad, so destillirt zwischen 120 und 150° C. eine geringe Menge einer stark riechenden Base über, welche mit Salzsäure weifse Dämpfe und mit Platinchlorid ein leicht lösliches Doppelsalz liefert, dessen Platingehalt (36,21 pC.) fast genau in der Mitte lag zwischen dem des Aethylamin- und des Propylamin-Platinchlorids.

H. How (1) hat die Versuche über die Einwirkung der Jod- und Chlorverbindungen von Alkohol-Radicalen, worüber im Jahresberichte f. 1853, 976 berichtet ist, auch auf das Papaverin, Narcotin, Cotarnin und Strychnin ausgedehnt.

(1) R. Soc. Edinb. Trans. XXI, part 1, 27; Chem. Gaz. 1854, 321. 341. 365; Ann. Ch. Pharm. XCII, 336; J. pr. Chem. LXIII, 300; Pharm. Centr. 1855, 26.

Erwärmt man Papaverin mit Weingeist und Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre einige Zeit im Wasserbade, so erhält man eine Lösung, welche nach dem Abdestilliren des Jodäthyls zu einer in heifsem Wasser vollkommen auflöslichen Masse erstarrt, während die Base selbst darin unlöslich ist. Aus der concentrirten heifsen Lösung in absolutem Alkohol setzten sich rhombische Krystalle ab, welche nach How's Analyse jodwasserstoffs. Papaverin von der Formel $C_{40}H_{21}NO_8$, HJ waren. Dieses Salz ist sehr leicht löslich in heifsem Wasser; die noch heifse Lösung trübt sich milchicht und setzt ein Oel ab, welches nach einigen Stunden zu sternförmig gruppirten Nadeln erstarrt; es ist auch löslich in Weingeist, etwas schwieriger in absolutem Alkohol. Bei 100° wird es theilweise zersetzt, indem es braun und in heifsem Wasser nur theilweise löslich wird. Ammoniak scheidet aus dem Salz reines Papaverin ab, von dessen Identität sich How durch die Analyse und durch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure überzeugte, mit welcher es eine purpurrothe Lösung liefert. Beim Erhitzen mit wenig Salpetersäure verwandelte es sich in eine gelbe Krystallmasse von salpeters. Nitropapaverin. Papaverin.

Erhitzt man gepulvertes Narcotin mit absolutem Alkohol und Jodäthyl in einer verschlossenen Röhre 10 Minuten bis ½ Stunde lang auf 100°, so erhält man eine Lösung, welche beim Erkalten farblose vierseitige Prismen absetzt. Diese sind unverändertes Narcotin; die Mutterlauge liefert, nach dem Abdestilliren des Jodäthyls, das jodwasserstoffs. Salz dieser Base, welches sich nicht im krystallinischen Zustand erhalten läfst. Durch Ammoniak wurde Narcotin mit allen seinen Eigenschaften daraus abgeschieden und das daraus bereitete Platindoppelsalz entsprach in seinem Platingehalt der Formel : Narcotin.


$C_{46}H_{25}NO_{14}$, HCl, $PtCl_2$.

Cotarnin verwandelt sich, in der eben beschriebenen Weise mit Jodäthyl behandelt, ganz in jodwasserstoffs. Salz, Cotarnin.

welches als unkrystallisirbare rothbraune ölige Masse, löslich in heifsem, unlöslich in kaltem Wasser zurückbleibt. Die Analyse des daraus bereiteten Platindoppelsalzes entsprach der Formel $C_{26}H_{13}NO_6$, HCl, $PtCl_2$.

How vermuthet, dafs die Bildung der jodwasserstoffs. Salze dieser Basen bei Gegenwart von Wasser auf der Wechselwirkung zwischen diesem letzteren und Jodäthyl beruhe, wodurch bei 150°, wie Frankland zeigte, Aether und Jodwasserstoffsäure entsteht; durch die Gegenwart einer Base werde diese Zersetzung vielleicht in niedrigerer Temperatur bewirkt.

Strychnin. *Strychnin* krystallisirt nach Schabus (1) rhombisch, mit den Flächen $\infty P . \bar{P} \infty, \breve{P} \infty$ und dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 1,0804 : 1,0645 ($\infty P : \infty P$ = 90°51'; im basischen Hauptschnitt $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty$ = 86°25', $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ = 85°35'). — Auch die Krystalle des *schwefels. Strychnins* (2) fand Schabus rhombisch, mit den vorherrschenden Flächen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty$ und dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 0,9067 : 0,2813 (im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P$ = 145°32', $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ 84°24').

Erwärmt man, nach How (3), Strychnin mit Alkohol und Jodäthyl in einem verschlossenen Rohre 20 Minuten lang auf 100°, so bildet sich ein schweres krystallinisches Pulver, verschieden vom Strychnin. Die Reaction ist vollendet, wenn der feste Röhreninhalt sich ganz in siedendem Wasser löst. Aus dieser Lösung setzen sich beim Erkalten seideglänzende weifse Krystalle ab, welche bei der Analyse, nach dem Trocknen bei 100°, die Formel $C_{46}H_{26}N_2O_4$, HJ ergaben; sie bestehen also aus dem jodwasserstoffs. Salz einer neuen Base, dem Aethylstrychnin, $C_{42}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_{21}}{C_4H_5}N_2O_4$.

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 79. — (2) Daselbst, 80. — (3) In der S. 514 angef. Abhandl.

Die Krystalle sind wasserfrei, in 50 bis 60 Th. siedendem und in 170 Th. Wasser von 15° C. löslich. Aus einer verdünnten Lösung setzen sich sehr feine, vierseitige Prismen ab, die ihren starken Glanz auch nach dem Trocknen behalten; sie sind auch löslich in Weingeist. An der Luft sind sie unveränderlich, bei 100° färben sie sich etwas, in höherer Temperatur schmelzen sie unter Schwärzung und Entwicklung alkalischer, unangenehm riechender Dämpfe und eines gelben, öligen Sublimats. Durch Kali oder Ammoniak wird das Salz nicht zersetzt, es ist aber darin weniger löslich als in Wasser. Silberoxyd zersetzt das Salz leicht und es läfst sich so das Hydrat der Base in krystallinischer Gestalt darstellen. Die Salze sind leicht rein und schön krystallisirt zu erhalten. Das salpeters. Aethylstrychnin, $C_{46}H_{26}N_2O_4$, HO, NO_5, erhält man durch Doppelzersetzung des jodwasserstoffs. Salzes mit salpeters. Silberoxyd in warmer verdünnter Lösung. Es ist leicht löslich in heifsem, aber so wenig löslich in kaltem Wasser, dafs man selbst aus einer verdünnten Lösung dasselbe durch Zusatz von etwas Salpetersäure in vierseitigen prismatischen Krystallen abscheiden kann. Durch Vermischen von Salzlösungen der Base mit neutralem oder saurem chroms. Kali erhält man die chroms. Verbindungen derselben. Das saure chroms. Aethylstrychnin, $C_{46}H_{26}N_2O_4$, 2 HO, 2 CrO_3 + 2 HO, bildet schöne goldgelbe Tafeln oder Nadeln; es ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser; bei 100° verliert es 2 At. Wasser. Das neutrale Salz scheidet sich selbst aus verdünnten Lösungen in kurzen gelben Prismen aus. Das Platindoppelsalz, $C_{46}H_{26}N_2O_4$, HCl, $PtCl_2$, ist ein gelber, nach einiger Zeit krystallinisch werdender Niederschlag; ebenso das Goldsalz. Das salzs. Salz ist leicht löslich, in Nadeln krystallisirbar; es giebt mit Quecksilberchlorid eine weifse, krystallinische Fällung. Die schwefels. Verbindung ist schwerer löslich, die essigsaure ist gummiartig. Das neutrale kohlens. Salz, durch Zersetzung der Jodverbindung mit kohlens. Silberoxyd erhalten, ist sehr

Strychnin.

Strychnin. leicht löslich und schon beim Erwärmen oder Abdampfen unter dunkler Färbung zersetzbar; das beständigere saure kohlens. Salz, $C_{46}H_{26}N_2O_4$, 2 HO, 2 CO_2, erhält man durch Einleiten von Kohlensäure in die farblose Lösung des neutralen; beim Verdampfen im leeren Raum oder bei 100° erhält man eine krystallinische, wenig gefärbte Masse, sehr leicht löslich in Wasser, stark alkalisch reagirend und aus der alkoholischen Lösung durch Aether in farblosen prismatischen Krystallen fällbar (1). — Das Hydrat des Aethylstrychnins erhält man durch Zusammenbringen von festem jodwasserstoffs. Salz mit feuchtem Silberoxyd. Nach wenigen Minuten erhält man eine purpurrothe Lösung, welche beim Verdunsten an der Luft einen nicht völlig wieder in Wasser löslichen krystallinischen Rückstand läfst. Im leeren Raum verdunstet erhält man eine weniger krystallinische Masse, deren Lösung in heifsem absolutem Alkohol beim Erkalten farblose kleine prismatische Krystalle absetzt, welche nach dem Abwaschen mit wenig Alkohol und Aether die Base in möglichst reinem Zustande sind. Die im leeren Raum getrocknete Verbindung entsprach bei der Analyse der Formel $C_{46}H_{26}N_2O_4$, 2 HO + 3 aq.; bei 100° wird sie zersetzt. Sie ist nicht zerfliefslich, aber sehr leicht in kaltem Wasser zu einer rothen Flüssigkeit löslich, welche sehr bitter schmeckt und stark alkalisch reagirt. Chlorbaryum und Chlorcalcium werden davon erst in der Siedehitze und theilweise, Magnesia, Thonerde und schwere Metalloxyde werden sogleich gefällt; beim Kochen entwickelt die Lösung den Geruch einer flüchtigen Base; die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung liefert beim Stehen ein

(1) How giebt bei dieser Gelegenheit an, dafs man durch Behandeln von in Wasser vertheiltem Strychnin mit Kohlensäure, oder durch Fällung eines Strychninsalzes mit einem kohlens. Alkali nur die reine Base, nicht das kohlens. Salz erhalte. Das wenig beständige kohlens. Strychnin lasse sich nur durch Zersetzung von salzs. Strychnin mit kohlens. Silberoxyd darstellen. Das Gleiche gelte für Morphin, Codeïn, Papaverin und Narcotin.

krystallinisches, in Alkohol lösliches unterschwefligs. Salz; mit Schwefelsäure und chroms. Kali zeigt die Base dieselbe Reaction, wie Strychnin. Beim Erhitzen des jodwasserstoffs. Aethylstrychnins mit Natronkalk erhält man ein in Säuren theils lösliches, theils unlösliches schweres Oel. Bei nochmaliger Behandlung der freien Base mit Jodäthyl konnte How kein weiteres bestimmtes Substitutionsproduct erhalten. Strychnin.

Erhitzt man fein gepulvertes Strychnin (80 Th.) mit Chloramyl (120 Th.) und absolutem Alkohol (600 Th.) in einer verschlossenen Röhre etwa 100 Stunden lang im Wasserbad, so erhält man eine ölartige Masse, die nach dem Abdestilliren des Weingeists und Chloramyls einen dicken Syrup hinterläfst, der zuletzt zu einem krystallinischen Rückstand eintrocknet. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man daraus farblose Prismen, deren Analyse zeigte, dafs sie aus salzs. Amylstrychnin $C_{42}\begin{matrix}H_{21}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}N_2O_4$, HCl, HO bestehen. Im lufttrockenen Zustand enthält das Salz noch 7 Aeq. Krystallwasser. Es krystallisirt aus Wasser in farblosen, dicken, schiefen rhombischen Prismen, von eigenthümlicher fettiger Beschaffenheit; Kali fällt das Salz unverändert aus concentrirter wässeriger Lösung. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung. Es ist sehr leicht in Weingeist löslich. Die wässerige Lösung wird durch Quecksilberchlorid weifs, durch Gold- und Platinchlorid gelb gefällt. Saures chroms. Amylstrychnin, $C_{52}H_{32}N_2O_4$, 2 HO, 2 CrO_3, fällt beim Vermischen des salzs. Salzes mit saurem chroms. Kali als gelbes, krystallinisches, in heifsem Wasser lösliches Pulver nieder. Das salpeters. Salz, $C_{52}H_{32}N_2O_4$, HO, NO_5 + HO (bei 100°) ist leicht löslich in heifsem Wasser, und daraus in farblosen, strahlig gruppirten Nadeln anschiefsend; im lufttrockenen Zustand enthält es noch 10 Aeq. Wasser mehr; seine wässerige Lösung wird durch salpeters. Quecksilberoxydul krystallinisch gefällt. — Durch Behandlung des salzs. Salzes mit Silberoxyd

erhält man eine stark alkalische, schön purpurrothe Flüssigkeit, die in jeder Hinsicht einer Lösung des Aethylstrychnins gleicht. Durch Eintrocknen im leeren Raum erhält man einen in heifsem absolutem Alkohol mit purpurner Farbe löslichen Rückstand; durch Aether werden aus dieser Lösung weifse strahlige Nadeln gefällt, welche von How nicht weiter untersucht sind, die aber unzweifelhaft aus der isolirten Base bestehen. Einige Versuche über die Umsetzung des salzs. Amylstrychnins führten zu keinem bestimmten Resultat. — Aus dem vorstehend beschriebenen Verhalten des Strychnins ergiebt sich, nach How, dafs das Aethyl- und Amylstrychnin den Ammoniumbasen angehören; er vermuthet, dafs in dem Strychnin die Atomgruppe $C_{42}H_{22}NO_4$, deren nähere Anordnung unbekannt ist, die Rolle von 3 Aeq. Wasserstoff spiele; Strychnin sei demnach $C_{42}H_{22}NO_4, N$.

Brucin. A. Strecker (1) hat die Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure genauer untersucht. Wie schon im Jahresber. f. 1847 u. 1848, S. 629 mitgetheilt wurde, ist die Angabe von Gerhardt, dafs sich bei Behandlung von Brucin mit Salpetersäure salpetrigs. Aethyloxyd entwickele, von Liebig, Laurent und Rosengarten einer näheren Prüfung unterworfen worden, jedoch nicht mit übereinstimmendem Resultat. Während Liebig eine bei 70 bis 75° siedende Flüssigkeit von gröfserem spec. Gew. als das des Wassers erhielt, verdichtete Laurent bei guter Abkühlung einen Körper, der leichter war als Wasser und der bei 10°, ohne zu sieden, destillirt werden konnte; er hielt ihn für salpetrigs. Aethyloxyd; als nicht flüchtiges Oxydationsproduct entdeckte Laurent eine gelbe, krystallinische, basische und von ihm Kakothelin genannte Substanz, nach deren Analyse er für die Zersetzung des Brucins die Gleichung: $C_{46}H_{26}N_2O_8$

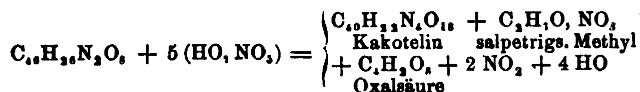
(1) Das chem. Labor. d. Univ. Christiania (1854) 32; Ann. Ch. Pharm. XCI, 76; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 437; Pharm. Centr. 1854, 652; Compt. rend. XXXIX, 54; Ann. ch. phys. [3] XLII, 366.

$+ 3(NO_5, HO) = C_{42}H_{22}N_4O_{20} + C_4H_5O, NO_3 + 2 HO$ aufstellte. Rosengarten fand endlich, dafs der sich entwickelnde flüchtige und brennbare Körper Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Aequivalentverhältnifs von 4 : 6 enthalte, also kein salpetrigs. Aethyloxyd sei. — Strecker behandelte 28 Grm. geschmolzenes Brucin in einer tubulirten Retorte mit eingepafster Trichterröhre mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. Das entweichende Gas wurde zuerst durch Kalilauge von 1,2 spec. Gew., hierauf durch eine Eisenvitriollösung, sodann durch eine mit Schnee umgebene Chlorcalciumröhre und endlich in eine auf — 40° C. erkältete U Röhre geleitet. In der letzteren sammelten sich etwa 3 bis 4 Grm. einer anfangs grünlich, später gelblich gefärbten, leicht beweglichen Flüssigkeit, während fortwährend an der Luft sich röthende Gasblasen durch dieselbe gingen. Der Siedepunkt der condensirten Flüssigkeit liegt bei etwa — 12°; ihr Geruch erinnert an den des salpetrigs. Aethyloxyds, sie brennt mit blafsgrünlicher Flamme; nach ihrem Umdestilliren in eine andere stark erkältete U Röhre war sie fast farblos, ihr spec. Gew. wurde sehr annähernd = 0,991 gefunden; zur Analyse wurden die Dämpfe derselben über rothglühendes Kupferoxyd und Kupfer geleitet und die relative Menge der Kohlensäure und des Wassers, sowie in einem anderen Versuche das Verhältnifs zwischen der Kohlensäure und dem Stickstoffgas bestimmt. Auf 2 Aeq. Kohlenstoff wurden sehr nahe 3 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Stickstoff erhalten. Andererseits wurde ein Theil der flüchtigen Verbindung mit alkoholischer Kalilösung vermischt und in einem verschlossenen Gefäfs bei niederer Temperatur stehen gelassen. Nach einigen Tagen hatten sich farblose Krystalle von salpetrigs. Kali abgeschieden. Diese Versuche beweisen, dafs die Flüssigkeit salpetrigs. Methyloxyd, C_2H_3O, NO_3, ist. Die direct durch Behandlung von Holzgeist mit Salpetersäure unter Zusatz von metallischem Kupfer oder arseniger Säure dargestellte Verbindung besafs dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung, wie der aus

Brucin. Brucin gewonnene Körper. Die Reaction der Salpetersäure auf das Brucin geht so rein vor sich, dafs man die Menge des salpetrigs. Methyloxyds, welches aus 1 Aeq. Brucin erhalten wird, bestimmen kann, wenn man das sich entwickelnde Gas mit Kupferoxyd verbrennt und die Menge der Kohlensäure und des Wassers bestimmt. 394 Th. (1 Aeq.) der Base lieferten so 2,1 Th. (2 Aeq.) Kohlenstoff und 2,98 Th. (3 Aeq.) Wasserstoff; es erzeugte also 1 Aeq. Brucin 1 Aeq. salpetrigs. Methyloxyd. Den von Liebig wahrscheinlich mit verdünnterer Salpetersäure erhaltenen, bei 70 bis 75° siedenden Körper hält Strecker für salpeters. Methyloxyd, dessen Siedepunct bei 66° liegt. — Erwärmt man nach beendigter Gasentwickelung den Retorteninhalt, so tritt auch bei Zusatz von Wasser eine lange anhaltende Entwickelung von rothen Dämpfen ein, ohne dafs dabei das Entweichen eines brennbaren Körpers zu beobachten wäre. Beim Verdünnen mit Wasser fallen, indem die Flüssigkeit orangegelb wird, orangegelbe Flocken in reichlicher Menge nieder, und beim Verdampfen erhält man Krystalle von Oxalsäure. Andere Producte lassen sich im Rückstand nicht auffinden, wohl aber enthalten die entweichenden Gase noch Kohlensäure. Durch einen besonderen quantitativen Versuch ermittelte Strecker, dafs auf 46 Aeq. Kohlenstoff (in 1 Aeq. Brucin) 4 Aeq. des nämlichen Elementes in der Form von Oxalsäure und Kohlensäure austraten; die Kohlensäure entsteht secundär durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Oxalsäure. Der ausgeschiedene gelbe Körper, von Laurent *Kakothelin*, von Strecker *Kakotelin* genannt, besitzt die Eigenschaften einer schwach basischen Nitroverbindung. Seine Lösung in starker Salzsäure wird durch Platinchlorid bei längerem Stehen in voluminösen gelben Nadeln gefällt; aus verdünnter Lösung des Kakotelins in Salzsäure erhält man orangegelbe Blättchen, welche beim Waschen alle Salzsäure verlieren; auch das salpeters. Salz scheint eine ähnliche Zersetzung zu erfahren, das schwefels. Salz läfst sich dagegen ohne Zersetzung mit

Alkohol waschen. Wie andere schwache Basen geht das Kakotelin auch Verbindungen mit Metalloxyden ein. Es löst sich leicht in Ammoniak, Kali oder Barytwasser; erstere Lösung wird beim Erwärmen grün, zuletzt braun, und giebt mit Silbersalzen oder essigs. Bleioxyd flockige Niederschläge. Aus den Analysen des Kakotelins berechnet Strecker mit Zugrundelegung der Atomgewichtsbestimmung vermittelst des Platindoppelsalzes und der quantitativen Bestimmung der übrigen Zersetzungsproducte des Brucins durch Salpetersäure die Formel $C_{40}H_{22}N_4O_{18}$; die aus Salpetersäure umkrystallisirte Base enthält 2 Aeq. (3,8 pC.), die aus Salzsäure krystallisirte nur 1 Aeq. (1,9 pC.) Wasser. Das Platindoppelsalz hat die Formel $C_{40}H_{22}N_4O_{18} + HCl + PtCl_2$. — Beim Kochen von Kakotelin mit kohlens. Baryt entweicht Kohlensäure und man erhält eine tief braun gefärbte Lösung, aus welcher beim Erkalten oder reichlicher auf Zusatz von Alkohol ein braunes unkrystallinisches Pulver niederfällt. Es ist, im Vacuum getrocknet, $C_{40}H_{22}N_4O_{18} + BaO + 7$ aq. — Die Silberoxydverbindung enthält auf 1 Aeq. der Base 1 Aeq. Silberoxyd, die Bleiverbindung etwa 6 Aeq. Bleioxyd. Brucin.

Die Gleichung, welche die Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure ausdrückt, ist hiernach :



$$C_{46}H_{26}N_2O_8 + 5\,(HO, NO_5) = \begin{cases} \underset{\text{Kakotelin}}{C_{40}H_{22}N_4O_{18}} + \underset{\text{salpetrigs. Methyl}}{C_2H_3O, NO_3} \\ + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_4H_2O_8} + 2\,NO_2 + 4\,HO \end{cases}$$

Dieser Gleichung zufolge entsteht bei der Zersetzung eine ansehnliche Menge Stickoxydgas, welches auch während des Verlaufs des Processes beobachtet wurde, und dessen Auftreten darthut, dafs das salpetrigs. Methyloxyd nicht von der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Methylamin herrührt, in welchem Fall Stickgas frei werden müfste. — Dafs durch Oxydation des Brucins mit Braunstein und Schwefelsäure Methyloxydhydrat entsteht, ist schon von

Brucin. Baumert und G. Merck (1) wahrscheinlich gemacht worden, und die nun erwiesene Bildung von salpetrigs. Methyloxyd aus dieser Base erhebt diese Angaben über jeden Zweifel. Der durch Oxydation des Brucins mit Salpetersäure auftretende Methylalkohol verwandelt sich mit der gleichzeitig entstehenden salpetrigen Säure in salpetrigs. Methyloxyd. — Da unter den Zersetzungsproducten Stickstoffgas fehlt, so nimmt Strecker an, dafs in dem Kakotelin die 2 Aeq. Stickstoff des Brucins noch enthalten seien, und dafs 2 weitere Aeq. Stickstoff als Untersalpetersäure vorhanden seien. Das Kakotelin, $\left.\begin{matrix}C_{40}H_{22}\\ 2\,NO_4\end{matrix}\right\} N_2O_{10}$ ist dann eine substituirte Modification der unbekannten Base $C_{40}H_{24}N_2O_{10}$. Das Brucin enthält also drei wesentlich verschiedene Atomgruppen : eine mit 40 Aeq. Kohlenstoff, welche durch Salpetersäure in Kakotelin übergeführt wird, eine zweite mit 4 Aeq. Kohlenstoff, welche durch Salpetersäure oxydirt Oxalsäure (und Kohlensäure) liefert, und eine dritte mit 2 Aeq. Kohlenstoff, welche als salpetrigs. Methyloxyd oder Methyloxydhydrat auftritt.

Igasurin. Nach der Angabe von Desnoix (2) enthalten die Krähenaugen neben Strychnin und Brucin eine dritte Base, von ihm *Igasurin* genannt. Bei wiederholter Bereitung von Strychnin aus je 100 Kilogrm. Krähenaugen fand Desnoix, dafs nach der Ausfällung des Strychnins und Brucins mittelst Kalk in der Siedehitze die auf einen gewissen Punkt verdampften Mutterlaugen beim Stehen Krystalle absetzten, welche in salzs. Lösung mittelst Thierkohle entfärbt und mit Ammoniak gefällt die neue Base als gelbliches, anfangs amorphes, dann krystallinisch werdendes Pulver absetzten. Durch Wiederholung dieser Behandlung mit dem in Alkohol gelösten Präparat erhält man sie rein.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 632. — (2) J. pharm. [3] XXV, 202; Pharm. Centr. 1854, 654; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 94.

Das Igasurin bildet weifse, seideglänzende Prismen, die etwa 10 pC. Krystallwasser enthalten und stark bitter schmecken. Es unterscheidet sich von dem Brucin nur durch seine Löslichkeitsverhältnisse. Während das Brucin 500 Th. siedendes Wasser zur Lösung bedarf und daraus nur langsam krystallisirt, löst sich das Igasurin schon in 200 Th. und krystallisirt beim Erkalten sehr rasch. Bei Gegenwart von Weinsäure wird das Igasurin von doppeltkohlens. Alkalien gefällt, das Brucin nicht. Alle anderen Reactionen, auch das Verhalten im polarisirten Licht, sind denen des Brucins ganz ähnlich.

Veratrin. R. Fröhner (1) findet, dafs sich Veratrin (aus Trommsdorff's Fabrik) in 10 Th. Aether löse, in absolutem Alkohol löst es sich fast in jeder Menge.

Piperin. An den monoklinometrischen Krystallen des Piperins beobachtete Schabus (2) die Flächen $\infty P . (\infty P \infty) . 0 P . + P$; er fand das Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 1,6460 : 1,7046, den Winkel der beiden ersteren Axen = 70°33', die Neigung $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 95°22', $+ P : + P$ daselbst = 121°13'; $0 P : \infty P$ = 104°15', $0 P : + P$ = 135°3'. — Die triklinometrischen Krystalle des Doppelsalzes von salzs. Piperin mit Quecksilberchlorid (3) hat Schabus (4) gleichfalls genauer untersucht.

Basen aus Peganum Harmala. Das *Harmin* krystallisirt nach Schabus (5) monoklinometrisch, mit den Flächen $\infty P . 0 P . + P . - P \infty$ und mit dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 3,4285 : 1,6642 (Winkel der beiden ersteren = 73°9'); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P$ = 53°48'; $0 P : \infty P$ = 97°32', $0 P : - P \infty$ = 165°34', $0 P : + P$ = 145°5'.

(1) Zeitschr. Pharm. 1854, 11. — (2) In der S. 16 angef. Schrift, 177. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 472. — (4) In der S. 16 angef. Schrift, 198. — (5) Daselbst, 175.

Basen aus Peganum Harmala.

Im Anschlufs an seine Abhandlung über *Nitroharmidin* (Jahresber. f. 1853, 478) theilt Fritzsche (1) die von ihm angestellten Versuche über das Verhalten dieser Base gegen Chlor und Brom mit, welche damit substituirte Modificationen erzeugen, während das Jod mit dem Nitroharmidin sich direct, ohne Aenderung der Zusammensetzung des letzteren verbindet. Fritzsche bezeichnet deshalb die von ihm Jodnitroharmidin genannte Verbindung (Jahresber. f. 1853, 481), als Nitroharmidinbijodür. Versetzt man eine Lösung eines Nitroharmidinsalzes mit überschüssigem Chlorwasser, so verwandelt sich die ganze Menge der Base, unter Austausch von Wasserstoff gegen Chlor, in die substituirte Modification, welche Fritzsche *Chlornitroharmidin* nennt. Sie hat die Formel $C_{26}H_{10}ClN_3O_6$. Aus der mit Chlor behandelten Lösung wird die Base durch Ammoniak als fast vollkommen durchsichtige, sattgelbe, sehr voluminöse Gallerte ausgefällt; aus der siedenden Lösung erhält man ein leichter auszuwaschendes, voluminöses Haufwerk sehr feiner hellgelber Nadeln. Durch längere Einwirkung von Chlor entsteht eine hellgelbe, harzartige, in Säuren unlösliche Substanz. Auch direct aus dem Harmalin läfst sich das Chlornitroharmidin durch successive Einwirkung von Salpetersäure und Salzsäure darstellen. Das Chlornitroharmidin ist wenig in kaltem, etwas mehr in heifsem Wasser mit gelber Farbe löslich. In Steinkohlenöl und in Steinöl löst es sich in der Siedehitze in bedeutender Menge, in Aether nur wenig. Es ist geschmacklos, nur die Salze schmecken schwach bitter. Mit Wasser bildet es ein Hydrat mit 4 Aeq. Wasser (10,9 pC.), welche schon bei 100° entweichen. Das salzs. Salz, aus der heifsen alkoholischen Lösung der Base durch Zusatz von Salzsäure erhalten, ist krystallinisch, in Wasser ziemlich leicht löslich; das Platin-

(1) Petersb. Acad. Bull. XII, 225; Ann. Ch. Pharm. XCII, 330; Pharm. Centr. 1854, 340; Chem. Gaz. 1854, 472.

Basen aus Peganum Harmala.

doppelsalz $C_{26}H_{10}ClN_3O_6$, HCl, $PtCl_2$, setzt sich aus der heifsen alkoholischen Lösung in gelben prismatischen Krystallen ab. Das neutrale schwefels. Salz setzt sich aus der heifsen alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von etwas Schwefelsäure in haarförmigen, kugelig gruppirten Nadeln ab; das saure Salz bildet nadelförmige, prismatische Krystalle. Das salpeters. Chlornitroharmalidin ist am leichtesten krystallisirbar. Mit Silberoxyd bildet die Base, wie das Nitroharmalidin und Nitroharmidin, eine Verbindung; auch mit Jod entsteht, beim Zusammenbringen beider Körper, in heifsem Alkohol oder Steinkohlenöl gelöst, eine Verbindung, das Chlornitroharmidinbijodür $C_{26}H_{10}ClN_3O_6J_2$, welches leichter löslich ist in Alkohol als die entsprechende Nitroharmidinverbindung. Durch Einwirkung von Brom auf das Nitroharmidin erhält man das der entsprechenden Chlorverbindung ganz ähnliche Bromnitroharmidin, für welches Fritzsche die Formel $C_{26}H_{10}BrN_3O_6$ annimmt. Wie mit Jod verbindet sich diese substituirte Base auch mit Brom zu Bromnitroharmidinbibromür.

Alkohole und dahin Gehöriges. Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Auch in dem Jahre 1854 sind die Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen der Gegenstand zahlreicher und umfassender Untersuchungen gewesen.

Arsenmethyle.

Cahours und Riche (1) haben im Anschlufs an ihre früheren Versuche (2) und die Untersuchungen von Landolt (3) weitere Mittheilungen über die Arsen und Methyl enthaltenden Verbindungen gemacht. — Bei allmäligem Zusatz von Jodmethyl zu (in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben befindlichem) gepulvertem Arsennatrium tritt Wärmeentwickelung ein; destillirt man die Masse, wenn bei

(1) Compt. rend. XXXIX, 541; Instit. 1854, 332; J. pr. Chem. LXIV, 198; Ann. Ch. Pharm. XCII, 361; Pharm. Centr. 1854, 803. — (2) Jahresber. f. 1853, 487. — (3) Daselbst.

Arsenmethyle.

weiterem Zusatz von Jodmethyl keine Temperaturerhöhung mehr bemerklich ist, in einem Kohlensäurestrom, so gehen unverändertes Jodmethyl, eine geringe Menge einer schweren Flüssigkeit (eines Gemenges einer bei etwa 120° siedenden, dem Stibmethyl entsprechenden Verbindung und einer zwischen 165 und 170° siedenden, mit dem Kakodyl identischen) und eine weifse krystallinische Masse über. Letztere, welche das Hauptproduct der Einwirkung ist, scheidet sich aus der Lösung in Jodmethyl in glänzenden Tafeln von der Zusammensetzung As $(C_2H_3)_4$, J aus; sie ist die Jodverbindung eines dem Stibmethylium analogen Radicals, des *Arsenmethyliums.* Diese Verbindung giebt beim Kochen mit Silberoxyd Arsenmethylium-Oxydhydrat (die Flüssigkeit wird stark alkalisch und giebt im luftleeren Raume sehr zerfliefsliche Krystalltafeln), bei Behandlung mit salpeters. oder schwefels. Silberoxyd salpeters. und schwefels. Arsenmethyliumoxyd ($As(C_2H_3)_4O$, NO_5 und $As(C_2H_3)_4O$, SO_3), welche Salze sich beim Verdunsten ihrer Lösungen im luftverdünnten Raum in sehr löslichen und zerfliefslichen Krystallen ausscheiden.

Jodmethyl und Kakodyl, in einer Röhre zusammengebracht, wirken heftig auf einander ein, unter Bildung von gelblich-weifsen Krystallen, die sich als Jod-Arsenmethylium erwiesen, und einer gelblich-weifsen öligen Flüssigkeit, welche bei 160° siedet und als Jodkakodyl erkannt wurde ($2\ C_2H_3J + 2\ As(C_2H_3)_2 = As(C_2H_3)_4,\ J + As(C_2H_3)_2,\ J$). — Auch Brommethyl wirkt auf Kakodyl heftig ein, unter Bildung von krystallinischem, sehr zerfliefslichem Brom-Arsenmethylium und einer widrig riechenden Flüssigkeit, welche Bromkakodyl ist. — Jodäthyl wirkt mit Kakodyl gemischt im ersten Augenblick nicht darauf ein, aber nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung schöner Krystalle der Jodverbindung eines neuen Radicals, des *Arsenmethyläthyliums* $As(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2$, unter gleichzeitiger Bildung von Jodkakodyl ($2\ C_4H_5J + 2\ As(C_2H_3)_2 = As(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2,\ J + As(C_2H_3)_2,\ J$). Das Jod-Arsenmethyläthylium giebt

mit salpeters. oder schwefels. Silberoxyd neben Jodsilber salpeters. und schwefels. Arsenmethyläthylium - Oxyd ($As(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2O$, NO_5 und $As(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2O$, SO_3), welche Salze deutliche aber sehr zerfliefsliche Krystalle bilden. — Bromäthyl wirkt auf Kakodyl etwas langsamer ein, unter Bildung von Brom - Arsenmethyläthylium und Bromkakodyl. — Chloräthyl mischt sich mit Kakodyl; beide Substanzen in eine Glasröhre eingeschmolzen zeigen bei gewöhnlicher Temperatur während einiger Tage keine Einwirkung, aber bei 180 bis 200° beginnt bald die Abscheidung eines schweren Oels, in welchem lange farblose Nadeln sich zeigen. Wird dieses Oel zur Hälfte abdestillirt, so geht bei ungefähr 105° siedendes Chlorkakodyl über, und aus dem Rückstand krystallisirt beim Erkalten Chlor - Arsenmethyläthylium in sehr zerfliefslichen Krystallnadeln (die wässerige Lösung derselben giebt mit Platinchlorid einen gelben, in einer siedenden Mischung gleicher Theile Alkohol und Wasser löslichen und beim Erkalten dieser Lösung in orangerothen Nadeln krystallisirenden Niederschlag; mit Quecksilberchlorid eine in kleinen farblosen atlasglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, mit Goldchlorid kleine goldgelbe Nadeln). — Schwefeläthyl wirkt auf Kakodyl den vorerwähnten Verbindungen ähnlich ein, doch nur in der Hitze und sehr langsam, unter Bildung von krystallisirendem Schwefel - Arsenmethyläthylium und einem gelblichen Oel, welches Schwefelkakodyl ist. Arsenmethyle.

Jodamyl und Kakodyl wirken auf 180° erhitzt erst nach 2 bis 3 Tagen auf einander ein, unter Bildung von öligem, gegen 160° siedendem Jodkakodyl und Ausscheidung perlmutterglänzender grofser dünner Tafeln. Letztere sind $As(C_2H_3)_2(C_{10}H_{11})_2$, J, die Jodverbindung von *Arsenmethylamylium;* auch diese Verbindung giebt mit Silberoxyd behandelt das Oxyd, mit Silbersalzen behandelt die entsprechenden Salze des Arsenmethylamyliums.

Wird metallisches Arsen mit Jodmethyl auf etwa 200° erhitzt, so löst es sich auf und es bildet sich eine reich- Arsenäthyle.

Arsenäthyle. liche Menge orangerother breiter Krystalltafeln neben einer bräunlichen Flüssigkeit. Die Krystalle sind eine Verbindung von Jod-Arsenmethylium und Jodarsen, $As(C_2H_3)_4$, $J + AsJ_3$. Bei der Destillation dieser Krystalle geht ein durchdringend riechendes, die Augen zum Thränen reizendes ölartiges Gemenge über, aus dessen flüchtigerem Theil sich lange weiſse, mit Jodkakodyl isomere Nadeln abscheiden, während der weniger flüchtige, bei 170° siedende Theil die Zusammensetzung des Jodkakodyls besitzt und bei Destillation mit Zinkamalgam Kakodyl giebt. — Jodäthyl giebt mit metallischem Arsen erhitzt in entsprechender Weise rothe Tafeln einer Verbindung von Jod-Arsenäthylium mit Jodarsen, $As(C_4H_5)_4$, $J + AsJ_3$, welche sich bei der Destillation gleichfalls zersetzen. Der Siedepunkt des Destillats steigt von 160 bis ungefähr 300°; durch Rectification wird eine gröſsere Menge einer bei 180 bis 190° übergehenden Flüssigkeit von der Zusammensetzung $As(C_4H_5)_3$, J_2 gewonnen, welche mit Zinkamalgam destillirt Landolt's Arsentriäthyl als eine bei 140° siedende, unerträglich nach Arsenwasserstoff riechende Flüssigkeit und schöne Krystalle von Jod-Arsentriäthyl giebt; weiter geht bei 228 bis 232° eine erhebliche Menge einer unerträglich riechenden Flüssigkeit von der Zusammensetzung $As(C_4H_5)_2$, J über, welche mit Zinkamalgam destillirt Landolt's Arsenbiäthyl oder Aethylkakodyl als eine bei 200° siedende Flüssigkeit giebt.

Landolt (1) hat zur Vervollständigung seiner Forschungen über die Arsenäthyle (2) mehrere hierher gehörige Verbindungen untersucht.

Das Arsenbiäthyl oder Aethylkakodyl $As(C_4H_5)_2$ bildet ähnlich wie das Arsenbimethyl oder Kakodyl $As(C_2H_3)_2$ mit 3 At. Sauerstoff eine Säure. Die *Arsenbiäthylsäure* entsteht bei der Einwirkung der Luft auf eine weingeistige Lösung des Arsenbiäthyls (schneller und unter Wärmeent-

(1) J. pr. Chem. LXIII, 283; Ann. Ch. Pharm. XCII, 365; Pharm. Centr. 1855, 65. — (2) Jahresber. f. 1853, 487 ff.

wicklung bei dem Schütteln dieser Lösung mit Sauerstoffgas), wo die Flüssigkeit allmälig saure Reaction annimmt (1), geruchlos wird und dann im Wasserbade eingedampft die Arsenbiäthylsäure als blätterige Krystallmasse hinterläfst, welche durch rasches Auspressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden kann. In besser ausgebildeten Krystallen, wasserhellen Tafeln, scheidet sich die Säure aus, wenn Arsenbiäthyl wochenlange in einem unvollkommen verschlossenen Gefäfse steht. Eine andere Art der Darstellung der Arsenbiäthylsäure beruht auf der Fähigkeit des Arsenbiäthyls, die Oxyde der edlen Metalle zu reduciren. Beim Zusammenbringen von Arsenbiäthyl mit fein zerriebenem Quecksilberoxyd unter einer Wasserschichte scheidet sich unter Wärmeentwickelung und Verschwinden des Geruchs metallisches Quecksilber aus und die Flüssigkeit enthält arsenbiäthyls. Quecksilberoxyd. Zur Darstellung der Säure aus dieser Flüssigkeit kann man sie mit kleinen Portionen Arsenbiäthyl versetzen, so lange sich nach längerem Stehen noch metallisches Quecksilber abscheidet, dann abdampfen und aus dem Rückstand die (doch auf diese Art nicht leicht von Quecksilber frei zu erhaltende) Arsenbiäthylsäure mittelst Alkohol ausziehen; oder besser, man versetzt die Lösung von arsenbiäthyls. Quecksilberoxyd mit überschüssigem Barytwasser, fällt aus der vom niedergeschlagenen Quecksilberoxyd getrennten Lösung von arsenbiäthyls. Baryt den überschüssigen Baryt mittelst Kohlensäure und aus dem Filtrat den Baryt durch vorsichtig zugesetzte verdünnte Schwefelsäure, und verdunstet die filtrirte Lösung der freien Arsenbiäthylsäure. Die Krystalle dieser Säure sind $As(C_4H_5)_2, O_3 + HO$; sie reagiren sauer, zerfliefsen an der Luft, lösen sich leicht in Wasser (die Lösung

Arsenäthyle.

(1) Zuerst entsteht wohl Arsenbiäthyloxyd, welches indefs hierbei nicht rein erhalten werden kann. Eine Verbindung von Arsenbiäthyloxyd mit Arsenbiäthylsäure scheint sich unter diesen Umständen nicht zu bilden.

Arsenäthyle. treibt die Kohlensäure aus kohlens. Alkalien sogleich aus) und in Alkohol, schwer in Aether, sind geruchlos, schmecken anfangs schwach sauer, dann bitter. In einer Röhre auf etwa 190° erhitzt schmelzen sie zu einer öligen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; stärker erhitzt werden sie unter Bildung von arseniger Säure und übelriechenden arsenhaltigen Producten zersetzt; an der Luft erhitzt verbrennen sie mit fahler Flamme. Concentrirte Salpetersäure und Königswasser wirkon auf die Arsenbiäthylsäure nicht ein; schwächere Reductionsmittel (schweflige Säure, schwefels. Eisenoxydul z. B.) verändern sie nicht, aber beim Erwärmen mit phosphoriger Säure wird sie reducirt und eine ölige, durchdringend riechende Flüssigkeit (wahrscheinlich Arsenbiäthyloxyd) ausgeschieden. — Das Barytsalz, welches nach dem Versetzen einer Lösung von Arsenbiäthylsäure mit überschüssigem Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure und Verdunsten des Filtrats erhalten wird, ist im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrocknet $2\ BaO,\ HO + 3\ As(C_4H_5)_2O_3 + 4\ HO$ (das Krystallwasser entweicht bei 120° nicht vollständig); es bildet eine durchsichtige, krystallinische, zerfliefsliche, in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger lösliche Masse, die sich beim Erhitzen unter Zurücklassung von arsenigs. Baryt zersetzt. — Salpeters. Silberoxyd giebt mit einer Lösung von Arsenbiäthylsäure einen flockigen gelben Niederschlag; frisch gefälltes Silberoxyd wird in einer Lösung der Säure zu einem gelben unlöslichen Körper. Die Silberverbindung ergab sehr wechselnden Silbergehalt (28,6 bis 56,7 pC.), schwärzt sich beim Trocknen, namentlich schnell beim Erwärmen, und zersetzt sich beim Erhitzen unter Ausstofsung übelriechender, bisweilen selbstentzündlicher Dämpfe. — Wässerige Arsenbiäthylsäure giebt mit Eisenchlorid nach einiger Zeit einen braunen pulverförmigen, in Salzsäure schwer löslichen Niederschlag, mit essigs. Bleioxyd einen weifsen, mit schwefels. Kupferoxyd einen blafsgrünlichen, mit salpeters. Quecksilberoxydul einen weifsen, in verdünn-

ter Salpetersäure unlöslichen Niederschlag; das Quecksilberoxydsalz bildet eine zerfliefsliche krystallinische Masse. Arsenäthyle.

Bei allmäligem Zusatz von verdünntem weingeistigem Quecksilberchlorid zu weingeistigem Arsenbiäthyl nimmt die Flüssigkeit unter Ausscheidung eines weifsen Niederschlags zuerst einen viel heftigeren unangenehmen Geruch an, der aber bei Zusatz von mehr Quecksilberchlorid verschwindet, und beim Erwärmen der geruchlos gewordenen Flüssigkeit auf 100° entsteht eine klare Lösung, die beim Erkalten ein weifses krystallinisches Pulver 4 HgO, $As(C_4H_5)_2Cl_3$ ausscheidet; letztere Verbindung ist geruchlos, schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Wasser, schwerlöslich in Weingeist; durch verdünnte Salpetersäure wird sie nicht verändert, durch concentrirte zerstört. Mit dieser Verbindung zusammen entstehen, doch nur in geringer Menge, noch zwei andere; eine scheidet sich während des Abkühlens der Flüssigkeit in schweren öligen, in der Kälte amorph erstarrenden Tropfen ab, die andere scheidet sich aus der nach vollständigem Erkalten abgegossenen Flüssigkeit beim Verdunsten in farblosen Nadeln aus.

Bei allmäligem Zusatz von verdünntem weingeistigem Quecksilberchlorid zu weingeistigem Arsentriäthyl nimmt der Geruch ab und es entsteht ein weifser Niederschlag; erhitzt man, wenn weiterer Zusatz von Quecksilberchlorid nicht mehr Fällung bewirkt, auf 100° und läfst die hierbei klar gewordene Lösung erkalten, so scheidet sich eine Verbindung Hg_2O, $As(C_4H_5)_3Cl_2$ in weifsen geruchlosen seideglänzenden Nadeln ab (eine andere, nicht weiter untersuchte Verbindung bleibt in der Flüssigkeit gelöst). Diese Nadeln lösen sich in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte wenig in Wasser und in Weingeist; in einem Röhrchen erhitzt schmelzen sie und sublimiren sie in weifsen Dämpfen unter theilweiser Zersetzung; auf Platinblech erhitzt verbrennen sie mit fahler Flamme; aus ihrer Lösung fällt Ammoniak schwarzes Quecksilberoxydul.

Arsenäthyle. *Brom-Arsentriäthyl* $As(C_4H_5)_3Br_2$ erhält man durch Zusatz von weingeistiger Bromlösung zu weingeistigem Arsentriäthyl, bis die Flüssigkeit schwach nach Brom riecht, und Abdampfen bei 100°. Es bleibt als eine schwach gelblich gefärbte, zerfliefsliche Krystallmasse zurück, löst sich leicht in Wasser und in Weingeist, nicht in Aether, schmeckt bitter, riecht nicht sehr intensiv aber zum Niefsen reizend, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt mit weifser Flamme; Chlor oder Salpetersäure scheiden daraus sogleich Brom aus, concentrirte Schwefelsäure entwickelt Dämpfe von Bromwasserstoff.

Eine Verbindung von *Chlor-Arsenäthylium mit Platinchlorid*, $As(C_4H_5)_4Cl + PtCl_2$, scheidet sich aus der Mischung concentrirter Lösungen von Chlor-Arsenäthylium und Platinchlorid nach einiger Zeit in kleinen orangegelben Krystallen ab, die in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem etwas leichter löslich sind, von verdünnter Salzsäure nicht aufgenommen, von heifser concentrirter Salzsäure gelöst werden, aber beim Erkalten dieser Lösung sich nicht wieder ausscheiden. — *Brom-Arsenäthylium* $As(C_4H_5)_4Br$ wird erhalten durch Sättigen einer Lösung von Arsenäthylium-Oxyd mit Bromwasserstoffsäure und Abdampfen; die zurückbleibende weifse Salzmasse ist zerfliefslich, leicht löslich in Wasser und in Weingeist, geruchlos, bitter schmeckend, gegen Säuren und Metallsalze sich wie Bromkalium verhaltend.

Wismuthäthyle. Dünhaupt (1) hat die Verbindungen des Wismuths mit Aethyl untersucht. Ueber die als *Wismuthäthyl* bezeichnete Verbindung $Bi(C_4H_5)_3$ hatte bereits Breed (2) Versuche angestellt, und wir verweisen auf das bei der Berichterstattung über diese Arbeit hinsichtlich der Darstellung des Wismuthäthyls aus Wismuthkalium und Jod-

(1) J. pr. Chem. LXI, 399; Ann. Ch. Pharm. XCII, 371; Pharm. Centr. 1854, 465; Chem. Gaz. 1854, 261. 292. — (2) Jahresber. f. 1852, 601.

äthyl und der Bereitung des Wismuthkaliums Mitgetheilte, da Dünhaupt's Angaben in dieser Beziehung Nichts wesentlich Neues enthalten. Wismuth-Aethyle.

Dünhaupt bestätigte die Unbeständigkeit des Wismuthäthyls, namentlich bei der Destillation für sich, wo es bei 50 bis 60° sich unter Abscheidung von metallischem Wismuth zu zersetzen beginnt und bei 150° heftige Explosion erfolgt. Aus verdünnter ätherischer oder weingeistiger Lösung des Wismuthäthyls scheidet sich bei Luftzutritt allmälig Wismuthoxydhydrat BiO_3, 3 HO ab. Wismuthäthyl oxydirt sich in einer etwas Wasser enthaltenden Flasche rasch unter Bildung eines weifsen Dampfes, und später scheidet sich Wismuthoxydhydrat ab und der Geruch nach Weingeist ist bemerkbar. — Die durch genaue Zersetzung von weingeistigem salpeters. Silberoxyd und weingeistigem Wismuthäthyl erhaltene und filtrirte Flüssigkeit ist klar und bitter schmeckend; sie trübt sich bei dem Verdunsten in gelinder Wärme und hinterläfst als Rückstand nur basisch-salpeters. Wismuthoxyd. Wismuthäthyl löst sich in sehr verdünnter Salpetersäure allmälig unter schwacher Entwicklung von Stickoxydgas, und die ganze Flüssigkeit erfüllt sich nach einiger Zeit mit kleinen nadelförmigen Krystallen, die sich aber schon beim Trocknen zersetzen. — Es gelang nicht, ein dem Stibäthyloxyd entsprechendes Wismuthäthyloxyd oder Salze desselben zu erhalten. — Bei dem Kochen von weingeistigem Wismuthäthyl mit Schwefelblumen tritt der Geruch nach Schwefeläthyl auf, und später scheidet sich schwarzes Schwefelwismuth aus; aus der kochend filtrirten Flüssigkeit setzt sich beim Erkalten eine kleine Menge eines gelbbraunen Pulvers ab. Eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte ätherische Lösung von Wismuthäthyl setzt in unvollkommen verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt Krystalle von Schwefelwismuth BiS_3 ab. Eine Verbindung $Bi(C_4H_5)_3S_2 + 2\,BiS_3$ bildet sich bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Wasser, welches mit Wismuthäthyl bei Zutritt der Luft

Wismuthäthyle. längere Zeit in Berührung war, oder auf die durch Zersetzung von salpeters. Silberoxyd und Wismuthäthyl erhaltene und mittelst Salzsäure von Silber befreite Flüssigkeit, oder auf die Lösung von Wismuthäthyl in verdünnter Salpetersäure; sie scheidet sich anfangs gelb aus, bräunt sich aber bald, riecht durchdringend an Mercaptan erinnernd, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Schwefelammonium. — Bei Zusatz von Jod zu weingeistiger Lösung von Wismuthäthyl verschwindet unter Temperaturerhöhung die Färbung des ersteren, aber die sich ausscheidenden Substanzen sind wechselnd. Eine bestimmte Verbindung wurde erhalten durch Zusatz von Jod zu einer mäfsig concentrirten weingeistigen Lösung von Wismuthäthyl bis zum Verschwinden der Farbe des ersteren, Filtriren, sofortiges Vermischen des Filtrats mit einer grofsen Menge Wasser von 40° und Abgiefsen der Flüssigkeit von einer sich unten ausscheidenden kleinen Menge eines rubinrothen flüssigen Körpers (nach Dünhaupt $Bi(C_4H_5)_4J + 2\ C_4H_5J$; derselbe zersetzt sich bald und scheidet ein rothgelbes Pulver und dann schwarzes Wismuthpulver ab), wo dann die abgegossene Flüssigkeit bei dem Erkalten rothe nadelförmige Krystalle giebt, die sogleich abzufiltriren und im leeren Raum zu trocknen sind; diese Verbindung ist nach Dünhaupt $Bi_2(C_4H_5)_3J_2 + BiJ_3$, sie löst sich in Wasser nur wenig, ziemlich leicht in Alkohol und in Aether. — Wird weingeistiges Brom zu weingeistigem Wismuthäthyl gesetzt, so lange die Farbe des ersteren verschwindet, und dann Wasser zugefügt, so scheidet sich (auch ohne Zusatz von Wasser bei einigem Stehen) Wismuthoxybromid $BiBr_3 + 2\ BiO_3$ aus und die wässerige Flüssigkeit ist sauer reagirend; letztere giebt mit Schwefelwasserstoff wieder die Verbindung $Bi(C_4H_5)_3S_2 + 2\ BiS_3$ (vgl. S. 535).

Weingeistiges Wismuthäthyl unter Umrühren zu weingeistigem Quecksilberchlorid gesetzt, fällt Quecksilberchlorür. Wird hingegen umgekehrt eine warme verdünnte weingeistige Lösung von Quecksilberchlorid in dünnem Strahle

unter stetem Umrühren zu einer verdünnten und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzten weingeistigen Lösung von Wismuthäthyl gesetzt, so entsteht anfangs keine Fällung, später ein voluminöser, beim Erwärmen sich lösender Niederschlag. Hört man mit dem Zusatz von Quecksilberchlorid auf, so wie dieses keine weitere Fällung hervorbringt, erwärmt Alles bei 100°, bis die Flüssigkeit klar ist und läfst sie dann (wenn sich etwas metallisches Quecksilber abgeschieden hat, nach dem Abgiefsen von demselben) erkalten, so scheidet sich Chlor-Quecksilberäthyl $Hg_2(C_4H_5)$, Cl in krystallinischen Blättchen ab und *Chlor-Bisäthyl* (1) $Bi(C_4H_5)$, Cl_2 bleibt gelöst ($4\ HgCl + Bi(C_4H_5)_3 = 2\ Hg_2(C_4H_5)Cl + Bi(C_4H_5)Cl_2$). Die von den Krystallblättchen getrennte Flüssigkeit kann zum Zweck der Gewinnung von mehr Chlor-Quecksilberäthyl mit einer neuen Menge Wismuthäthyl versetzt und dann wie oben angegeben mit Quecksilberchlorid behandelt werden. Wismuthäthyle.

Das Chlor-Bisäthyl $Bi(C_4H_5)$, Cl_2 wird nach dem Verdunsten der von dem Chlor-Quecksilberäthyl abgegossenen (und von etwa bei dem Concentriren sich weiter ausscheidendem Chlor-Quecksilberäthyl getrennten) Flüssigkeit auf dem Wasserbad in Form kleiner weifser Krystalle erhalten, die sich indessen in Wasser nicht mehr vollständig lösen. — Jodkalium giebt mit einer Lösung von Chlor-Bisäthyl gelbrothe Färbung ohne Trübung; wird die Mischung mit Wasser bis zum Eintreten starker Trübung versetzt, auf dem Wasserbade bis zum Klarwerden erwärmt und erkalten gelassen, so scheiden sich goldgelbe sechsseitige Krystallblättchen von *Jod-Bisäthyl* $Bi(C_4H_5)$, J_2 aus, welche zwischen Fliefspapier zu pressen und im leeren Raume zu trocknen sind. Diese Verbindung ist kaum löslich in Wasser, schwerlöslich in Aether, leichtlöslich in Alkohol und

(1) Dünhaupt bezeichnet das Radical $Bi(C_4H_5)$ als *Bisäthyl*, das noch zu untersuchende Radical $Bi(C_4H_5)_2$ als *Bisbiäthyl*, das bisher als Wismuthäthyl benannte Radical $Bi(C_4H_5)_3$ als *Bistriäthyl*.

Wismuth-äthyle. in warmem verdünntem Weingeist. Unter den sonst sehr unbeständigen Bisäthyl-Verbindungen ist sie die beständigste und läfst sich gut getrocknet und bei abgehaltenem Lichte aufbewahren; bleibt sie mit der Flüssigkeit, in welcher sie sich bildete und welche überschüssiges Jodkalium enthält, einige Zeit bei abgehaltenem Lichte in Berührung, so verwandelt sie sich in krystallinisches Jodwismuth BiJ_3. — Aus wässerig-weingeistiger Lösung von Jod-Bisäthyl fällen Kali und Ammoniak einen (im geringsten Ueberschufs des ersteren Lösungsmittels wieder löslichen) gelbweifsen, wohl *Bisäthyl-Oxyd* $Bi(C_4H_5)O_2$ enthaltenden Niederschlag, welcher alsbald abfiltrirt, mit absolutem Alkohol gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet ein amorphes gelbes Pulver giebt, das an die Luft gebracht sich sogleich unter Bildung eines starken gelben Rauches entzündet. — Durch Zersetzung von 2 At. salpeters. Silberoxyds und 1 At. Jod-Bisäthyl in weingeistiger Lösung und Filtriren erhält man eine Lösung von *salpeters. Bisäthyl-Oxyd*, welche im leeren Raume verdunstet (auf dem Wasserbade eingedampft trübt sie sich und hinterläfst sie nur basisch-salpeters. Wismuthoxyd) einen syrupdicken Rückstand und dann eine strahlig-krystallinische Masse $Bi(C_4H_5)O_2$, 2 NO_5 giebt; letztere schmeckt unangenehm metallisch und riecht eigenthümlich nach ranziger Butter, sie löst sich nur frisch bereitet (nicht mehr nach mehrtägigem Verweilen im luftverdünnten Raume) vollständig in Wasser, sie zersetzt sich schon beim geringsten Erwärmen unter Verpuffung und verbrennt mit blafsgelber fahler Flamme. — Durch Zersetzung der Lösung von 1 At. Jod-Bisäthyl in schwachem Weingeist mittelst 2 At. schwefels. Silberoxyds erhält man eine Lösung von *schwefels. Bisäthyl-Oxyd*, aber schon beim Verdunsten derselben über Schwefelsäure tritt Zersetzung ein und es scheidet sich basisch-schwefels. Wismuthoxyd aus. — Schwefelwasserstoffgas fällt aus einer weingeistigen Lösung von Jod-Bisäthyl nach einiger Zeit (reichlicher auf Zusatz von Ammoniak) einen braunschwarzen amorphen, unange-

nehm nach Schwefeläthyl riechenden Niederschlag, der aber nach dem Trocknen nur Schwefelwismuth ist.

Das *Chlor-Quecksilberäthyl* $Hg_2(C_4H_5)$, Cl, in der S. 537 angegebenen Weise dargestellt, bildet silberglänzende Blättchen; es löst sich nur schwierig in kaltem, reichlich in kochendem Weingeist, wenig in Aether, fast gar nicht in Wasser; bei etwa 40° sublimirt es ohne vorheriges Schmelzen zu dünnen Blättchen, bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich an der Luft, auf dem Wasserbad erhitzt schmilzt es zu einer klaren öligen Flüssigkeit, die ohne Rückstand verdampft. — Verfährt man, wie es S. 536 f. für die Darstellung der vorhergehenden Verbindung angegeben wurde, aber unter Anwendung von Quecksilberbromid an der Stelle von Quecksilberchlorid, so erhält man *Brom-Quecksilberäthyl* $Hg_2(C_4H_5)$, Br, welches dem Chlor-Quecksilberäthyl ganz und gar gleicht. Es bildet sich auch bei Mischung von Quecksilberäthyl-Oxydhydrat mit Bromwasserstoffsäure, oder (unter gleichzeitiger Entstehung von broms. Quecksilberäthyl-Oxyd), wenn man ersteres in weingeistiger Lösung mit weingeistigem Brom versetzt, so lange die Farbe des letzteren verschwindet. — Setzt man weingeistige Jodlösung so lange zu der weingeistigen Lösung des Quecksilberäthyl-Oxydhydrats, als die Farbe der ersteren noch verschwindet, so krystallisirt dann, bei Anwendung einer warmen verdünnten Flüssigkeit, das *Jod-Quecksilberäthyl* $Hg_2(C_4H_5)$, J in schönen weifsen Blättchen aus, welche sich den beiden vorhergehenden Verbindungen ganz entsprechend verhalten, aber nach längerer Zeit eine schwach gelbliche Färbung annehmen. — Schwefelammonium fällt aus einer weingeistigen Lösung von Chlor-Quecksilberäthyl *Schwefel-Quecksilberäthyl* $Hg_2(C_4H_5)$, S als einen pulverigen gelblich-weifsen Niederschlag, welcher sich leicht in überschüssigem Schwefelammonium, leicht auch in Aether und in Weingeist löst; beim Abdampfen der weingeistigen Lösung tritt unter Abscheidung von Schwefelquecksilber Zersetzung ein, bei dem Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisirt die Ver-

Quecksilberäthyl.

Quecksilber-Äthyl.

bindung heraus und nur wenig Schwefelquecksilber scheidet sich ab. — Bei Mischung weingeistiger Lösungen von Wismuthäthyl und Cyanquecksilber in der S. 536 f. angegebenen Weise bleibt die Flüssigkeit klar, unter Annahme eines eigenthümlichen widrigen Geruchs; nach einiger Zeit scheidet sich Wismuthoxydhydrat aus und die davon getrennte, durchdringend riechende Flüssigkeit giebt eingedampft nur Cyanquecksilber. Aus der mit starker Blausäure gesättigten weingeistigen Lösung des Quecksilberäthyl-Oxydhydrats scheidet sich aber nach einiger Zeit *Cyan-Quecksilberäthyl* krystallinisch ab; es ist sehr flüchtig, anscheinend sehr giftig, löst sich leicht in Weingeist und in Aether. — Durch Schütteln einer Lösung von Chlor-Quecksilberäthyl in siedendem Weingeist mit frisch gefälltem und mit Weingeist ausgewaschenem Silberoxyd, Filtriren, Abdestilliren des Weingeists aus dem Filtrat und Trocknen des Rückstands über Schwefelsäure im leeren Raum erhält man das *Quecksilberäthyl-Oxydhydrat* als eine ölige, fast farblose Flüssigkeit, die sich leicht in Wasser und in Weingeist löst. Es schmeckt sehr ätzend, fühlt sich schlüpfrig an und wirkt dann auf die Haut brennend und blasenziehend. Es wirkt wie eine starke Base, scheidet Ammoniak aus seinen Salzen aus, fällt Thonerde und die Oxyde schwerer Metalle aus ihren Salzen. Wird es mit metallischem Zink zusammengebracht, so amalgamirt sich letzteres und die Flüssigkeit enthält dann Zinkäthyl. — *Salpeters. Quecksilberäthyl-Oxyd* $Hg_2(C_4H_5)O$, NO_5 wird durch Sättigen der Base mit Salpetersäure erhalten und bleibt nach dem Verdampfen der Lösung als eine ölige, talgartig erstarrende, in Wasser und in Weingeist leicht lösliche und beim Erhitzen unter schwachem Verpuffen abbrennende Masse zurück. — *Schwefels. Quecksilberäthyl-Oxyd*, dargestellt durch Zersetzung der Chlorverbindung mit schwefels. Silberoxyd und Verdunsten des Filtrats, krystallisirt in silberglänzenden Blättchen $Hg_2(C_4H_5)O$, SO_3. — Das *phosphors. Salz* — dargestellt durch Digeriren von phosphors. Silberoxyd 3 AgO, PO_5

mit weingeistigem Chlor-Quecksilberäthyl, Concentriren des Filtrats in gelinder Wärme, Behandeln des syrupdicken Rückstands mit Wasser und Verdunsten der wässerigen Lösung im leeren Raum — ist eine zähe, durchscheinende, fast farblose Masse. — Das *oxals.*, das *essigs.* und das *kohlens. Salz* sind krystallisirbar, letzteres am schwierigsten. Quecksilberäthyl.

Dünhaupt discutirt endlich noch Frankland's (1) Betrachtungsweise der Verbindungen von Metallen mit Alkoholradicalen, und spricht sich gegen dieselbe aus.

Auch A. Strecker (2) hat Verbindungen des Quecksilberäthyls (er bezeichnet es als *Hydrargyräthyl*) untersucht. — Frankland (3) hatte gefunden, dafs Jodmethyl mit metallischem Quecksilber in concentrirtem Sonnenlicht Jod-Quecksilbermethyl $Hg_2(C_2H_3)$, J bildet, und dafs Jodamyl unter ähnlichen Umständen eine entsprechende Amylverbindung giebt; aber eine entsprechende Aethylverbindung hatte er nicht erhalten. — Strecker fand, dafs Jodäthyl mit Quecksilber im zerstreuten Licht im Verlauf einiger Wochen Krystalle von *Jod-Quecksilberäthyl* $Hg_2(C_4H_5)$, J giebt. Diese Verbindung löst sich in einer warmen Mischung von Alkohol und Aether, und scheidet sich beim Erkalten in feinen irisirenden Blättchen aus; sie löst sich nicht in Wasser; sie riecht unangenehm; sie sublimirt langsam bei 100°, schmilzt bei höherer Temperatur und verflüchtigt sich selbst bei raschem Erhitzen ohne Zersetzung; im Sonnenlicht wird sie gelb, dann roth und verwandelt sie sich in Jodquecksilber; sie löst sich beim Kochen mit Ammoniak oder Kali und scheidet sich beim Erkalten (wenigstens gröfstentheils) unverändert wieder aus. — Durch Versetzen der alkoholischen Lösung dieser Verbindung mit salpeters. Silberoxyd und Verdunsten des Filtrats im luft-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 575. — (2) Das chem. Labor. d. Univ. Christiania (1854), S. 57; Ann. Ch. Pharm. XCII, 57; im Ausz. Compt. rend. XXXIX, 57; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 348; J. pr. Chem. LXII, 444; Phil. Mag. [4] VIII, 238. — (3) Jahresber. f. 1852, 574 f.

verdünnten Raum erhält man *salpeters. Quecksilberäthyl-Oxyd* in wasserhellen Prismen; dieses Salz löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol, es reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Auf Zusatz von Salzsäure oder Chloralkalimetallen scheidet seine wässerige Lösung farblose perlmutterglänzende, der Jodverbindung ganz ähnliche Blättchen von *Chlor-Quecksilberäthyl* $Hg_2(C_4H_5)$, Cl ab. — Bei dem Oeffnen einer Glasröhre, in welcher Jodäthyl und Quecksilber kurze Zeit dem directen Sonnenlicht und längere Zeit dem diffusen Licht ausgesetzt gewesen waren, entwich zuerst ein Gas (wohl Aethyl und Zersetzungsproducte desselben) mit grofser Heftigkeit, und dann erfolgte langsame Entwicklung eines Gases, welches in Wasser geleitet sich zu ölartigen Tropfen verdichtete, die auf der Oberfläche des Wassers in Berührung mit Luft sich ausbreiteten und dann alkalische Reaction zeigten. Strecker vermuthet, dafs letzteres Gas *Quecksilberäthyl* war, welches sich an der Luft oxydirte.

Quecksilbermethyl. Strecker untersuchte auch das *salpeters. Quecksilbermethyl-Oxyd* (Hydrargyromethyl-Oxyd), welches auf dieselbe Weise wie die homologe Aethylverbindung in perlmutterglänzenden Blättchen (lufttrocken $Hg_2(C_2H_3)O$, $NO_5 + HO$) erhalten wurde. Es löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol, schmilzt beim Erhitzen auf 100° zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, wird durch Kalilösung oder Barytwasser nicht gefällt. Salzsäure oder Chlormetalle schlagen aus ihm *Chlor-Quecksilbermethyl* in perlmutterglänzenden Blättchen nieder.

Zinnamyle. A. Grimm (1) hat die bei Einwirkung von Jodamyl (2)

(1) J. pr. Chem. LXII, 385; Ann. Ch. Pharm. XCII, 383; Pharm. Centr. 1854, 817; Chem. Gaz. 1855, 8. Vgl. Jahresber. f. 1852, 572; f. 1853, 484. — (2) Zur Darstellung des Jodamyls löst Grimm 10 Unzen Jod nach und nach in 8 Unzen reinem Amylalkohol, welcher mit 4 bis 5 pC. Wasser versetzt wird, und schüttelt vor jedem neuen Zusatz von Jod mit etwas Phosphor bis zur Entfärbung der Flüssigkeit (bei stärkerer Wärmeentwicklung ist diese abzukühlen), läfst die zuletzt erhaltene, stark rauchende Flüssigkeit 24 Stunden stehen, destillirt sie, schüttelt das

auf Zinnnatrium (1) entstehenden, Zinn und Amyl enthaltenden Verbindungen untersucht. Die Untersuchung schliefst sich der von Löwig (2) über die Zinnäthyle ausgeführten an, und die Nomenclatur der neu entdeckten Verbindungen ist der von Löwig gewählten entsprechend. Zinnamyle.

Wurde zu 5 bis 6 Loth Zinnnatrium, die unter allmäligem Zusatz der doppelten Menge Sand (3) rasch gepulvert und in einen Glaskolben von 5 bis 6 Unzen Inhalt gebracht wurden, so viel Jodamyl gesetzt, dafs eine breiartige Masse entstand (eine Destillationsröhre wurde sogleich aufgesetzt), so trat bei gewöhnlicher Temperatur meistens im Verlauf einiger Minuten noch keine Einwirkung ein; man erwärmte dann den Kolben sehr gelinde, bis die Einwirkung begann, die nun sich unter hinreichender Wärmeentwickelung vollendete, dafs das überschüssig zugesetzte Jodamyl vollständig abdestillirte, worauf der Kolben noch heifs luftdicht verschlossen wurde. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt mehrerer so vorgerichteter Kolben (eine trockene gelbe pulverförmige Masse) in eine fast ganz mit Aether gefüllte Flasche gebracht, nach mehrmaligem starkem Schütteln das Ganze ohne Anwendung eines luftdichten Verschlusses stehen gelassen, bis die ätherische Lösung wieder klar geworden war, diese dann abgegossen, und das Ausziehen des Rückstands mit Aether wiederholt. Aus der tief-rothen,

Destillat mit Wasser und versetzt es mit Jod, so lange die Farbe des letzteren verschwindet, destillirt die ausgeschiedene schwere Flüssigkeit, läfst das Destillat mit Chlorcalcium zusammen stehen und rectificirt es. Die Flüssigkeit beginnt bei etwa 130° zu sieden, aber der Siedepunkt wird erst bei 149° constant, bei welcher letzteren Temperatur reines Jodamyl übergeht, das sich nicht in Wasser, schwer in wasserhaltigem Weingeist, nach jedem Verhältnifs in wasserfreiem Weingeist und Aether löst, und bei 20° das spec. Gew. 1,4936 hat. (Vgl. Frankland im Jahresber. f. 1850, 478). — (1) Ueber die Darstellung der Legirung von Zinn und Natrium (die Legirung von 6 Th. Zinn auf 1 Th. Natrium wurde angewendet) vgl. Jahresber. f. 1852, 577 f. — (2) Jahresber. f. 1852, 577 ff. — (3) Ohne Zusatz von Sand ist die Einwirkung heftiger; dasselbe ist der Fall, wenn dem Jodamyl Amylalkohol beigemischt ist.

Zinnamyle. mit etwa $^1/_8$ wasserfreiem Weingeist versetzten ätherischen Lösung wurde der Aether vollständig abdestillirt; als Rückstand blieb eine dunkelrothe schmierige Masse *A*, von welcher die überstehende gelbe weingeistige Flüssigkeit noch heifs abgegossen wurde; letztere schied bei dem Erkalten in gut verschlossenen Gefäfsen eine schwach-gelbe dicke Masse *B* ab, und die darüber stehende weingeistige Flüssigkeit *C* war farblos.

Die Masse *A* war leicht schmelzbar, brannte mit heller Flamme unter Ausstofsung eines starken Rauchs von Zinnoxyd, wurde von Salpetersäure mit Heftigkeit oxydirt, löste sich fast gar nicht in Weingeist, aber leicht, unter Zurücklassung eines gelben Pulvers *a*, in Aether. Die ätherische Lösung schied mit wasserfreiem Weingeist gemischt ein ziegelrothes, zu einer harzigen Masse zusammenbackendes Pulver *b* aus, und die von diesem getrennte rothgelbe Flüssigkeit schied auf Zusatz von Wasser unter Entfärbung eine gelbe schmierige Masse *c* aus. — Das Pulver *a* nahm nach längerem Liegen an der Luft eine weifse Farbe an. Es löste sich in mit etwas Salzsäure versetztem Weingeist unter Zurücklassung einer kleinen Menge eines gelben Körpers. Die Lösung wurde mit Ammoniak versetzt und mit viel Wasser vermischt, dann der Weingeist und das Ammoniak durch Erwärmen vertrieben; es schied sich ein weifses Pulver aus. Bei dem Behandeln desselben mit Weingeist und etwas Schwefelsäure löste sich das schwefels. Salz des *Methylenstannamyls* ($Sn_2(C_{10}H_{11})_2O$, SO_3; durch Zusatz von Wasser zur Lösung konnte es als eine zähe, später erhärtende Masse ausgeschieden werden), und das schwefels. Salz des *Stannamyls* ($Sn(C_{10}H_{11})O$, SO_3) blieb ungelöst. — Die Substanz *b* wurde in Aether gelöst (die Lösung reducirte salpeters. Silberoxyd sogleich) mit Jod gesättigt; bei dem Schütteln dieser Lösung mit weingeistigem Ammoniak schied sich ein weifses Pulver ab (ein Gemenge von $Sn(C_{10}H_{11})O$ und $Sn_2(C_{10}H_{11})_2O$, der Oxyde von *Stannamyl* und *Methylenstannamyl*), und die davon getrennte Flüssigkeit gab nach

dem Schütteln mit Wasser und Salzsäure und Abdestilliren des Aethers aus der abgeschiedenen ätherischen Lösung einen bernsteingelben terpentinartigen Rückstand $Sn_2(C_{10}H_{11})Cl$, die Chlorverbindung des *Bistannamyls.* — Die Masse *c* wurde in Aether gelöst (die Lösung reducirte gleichfalls salpeters. Silberoxyd) mit Jod gesättigt und aus der mit etwas Weingeist versetzten Flüssigkeit der Aether abdestillirt. Bei dem Schütteln der rückständigen weingeistigen Flüssigkeit mit Ammoniak wurde ein weifses Pulver $Sn_2(C_{10}H_{11})_2O$ (das Oxyd des *Methylenstannamyls*) niedergeschlagen. Die hiervon getrennte Flüssigkeit wurde mit etwas Salzsäure übersättigt, mit Aether vermischt, und die ätherische Lösung der gebildeten Chlorverbindungen durch Zusatz von viel Wasser ausgeschieden. Bei dem Verdunsten dieser Lösung blieb eine gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit, aus deren Lösung in Weingeist durch tropfenweisen Zusatz von Wasser die Chlorverbindung des *Methylenstannamyls,* $Sn_2(C_{10}H_{11})_2Cl$, als schmierige, bald erstarrende Masse ausgeschieden wurde, während die Chlorverbindung eines Radicals $Sn_2(C_{10}H_{11})_3$, des *Methstannamyls,* gelöst blieb; letztere wurde durch Mischen des gelöst Bleibenden mit Aether und Verdunsten der durch Wasser abgeschiedenen ätherischen Lösung für sich erhalten. Zinnamyle.

Die gelbe dickflüssige Masse *B* (S. 544) roch nur unbedeutend; sie löste sich nur schwierig in kaltem Weingeist (die Lösung gab mit salpeters. Silberoxyd eine Ausscheidung von Silber), leicht in Aether (hierbei blieb ein weifses Pulver ungelöst). Die filtrirte ätherische Lösung wurde mit Jod schwach gesättigt, nach Zusatz von etwas Weingeist der Aether abdestillirt, und die rückständige weingeistige Lösung mit Ammoniak und etwas Kali und dann mit viel Wasser versetzt; es schied sich als schmierige Masse ein Gemenge von $Sn_2(C_{10}H_{11})_2O$ und $Sn_2(C_{10}H_{11})_3O$, den Oxyden von *Methylenstannamyl* und *Methstannamyl* aus, welche in Chlorverbindungen umgewandelt im Wesentlichen nach dem eben angegebenen Verfahren getrennt wurden.

Zinnamyle. Die weingeistige Flüssigkeit *C* (S. 544) enthielt keine Jodverbindungen; sie gab mit salpeters. Silberoxyd einen starken Niederschlag von metallischem Silber; auf Zusatz von Wasser schied sich aus ihr ein beinahe farbloses, in Weingeist und in Aether leicht lösliches Oel von Terpentin-Consistenz aus. — Zu der ursprünglichen weingeistigen Flüssigkeit wurde Jod gesetzt, so lange die Farbe desselben noch verschwand, dann der Weingeist gröfstentheils abdestillirt und der Rückstand mit Ammoniak versetzt, wo sich ein weifses Pulver abschied. Aus der davon getrennten Flüssigkeit wurde durch Mischen mit Aether und Zusatz von Wasser eine ätherische Lösung von $Sn_2(C_{10}H_{11})_4O$, dem Oxyd eines als *Methstannbiamyl* bezeichneten Radicals, erhalten. Das weifse Pulver wurde mit Weingeist und etwas Salzsäure zum Kochen erhitzt, wobei sich $Sn_2(C_{10}H_{11})_2Cl$, die Chlorverbindung des *Methylenstannamyls*, als ölige, später erstarrende Masse ausschied; die Lösung enthielt, neben etwas von der zuletzt erwähnten Verbindung, $Sn(C_{10}H_{11})Cl$, die Chlorverbindung des *Stannamyls*.

Als Methoden, Verbindungen dieser Radicale leichter darzustellen, führt Grimm folgende an. — *Erste Methode.* Die durch Ausziehen der durch Einwirkung von Jodamyl auf Zinnnatrium entstandenen Masse nach S. 543 erhaltene ätherische Lösung wird mit Weingeist gemischt und der Aether abdestillirt. Nach dem Erkalten wird die weingeistige Flüssigkeit im Rückstand von dem Ausgeschiedenen getrennt; die Flüssigkeit enthält das *Methstannbiamyl*, sie wird mit Jod gesättigt und die Jodverbindung dieses Radicals mittelst Aether ausgezogen. Das Ausgeschiedene wird in Aether gelöst mit Jod gesättigt, der Aether abdestillirt und der Rückstand in wasserfreiem Weingeist gelöst. Diese Lösung wird in etwas (nicht allzu überschüssige) Kalilauge geschüttelt, wo ein Gemenge der Oxyde von *Bistannamyl*, *Methylenstannamyl* und *Stannamyl* als weifse salbenartige Masse ausgefällt wird, während das Oxyd von *Methstannamyl* gröfstentheils gelöst bleibt. Bei dem Behandeln des

Niederschlags mit Aether bleiben die Oxyde von *Stannamyl* und *Methylenstannamyl* ungelöst (man trennt sie am besten nach S. 544 als schwefels. Salze; oder auch so, dafs man sie in Weingeist und etwas Salzsäure löst, wo bei freiwilligem Verdunsten der Lösung zuerst die Chlorverbindung des *Methylenstannamyls* herauskrystallisirt), und die Oxyde von *Bistannamyl* und *Methstannamyl* lösen sich; wird von der Lösung der letzteren Oxyde der Aether abdestillirt und der Rückstand mit kaltem Weingeist behandelt, so bleibt das Oxyd des *Bistannamyls* gröfstentheils ungelöst und das Oxyd des *Methstannamyls* löst sich. — *Zweite Methode.* Bei dem langsamen Verdunsten der mit etwas Weingeist versetzten ätherischen Lösung des gesammten Radicalgemenges an der Luft scheiden sich die Oxyde von *Stannamyl* und *Methylenstannamyl* allmälig aus. Die davon getrennte Lösung wird verdunstet; bei Behandlung des Rückstands mit Weingeist bleibt das Oxyd von *Bistannamyl* gröfstentheils ungelöst; wird die davon getrennte weingeistige Lösung mit Salzsäure gesättigt und mit tropfenweise zugefügtem Wasser versetzt, so scheidet sich zuerst die Chlorverbindung des *Methstannamyls* fast rein aus, während die des *Methstannbiamyls* selbst in wässerigem Weingeist ziemlich leicht löslich ist. Zinnamyle.

Diese Radicale sind sämmtlich fettartige schmierige, nicht flüchtige und nicht besonders riechende Massen; sie lösen sich nicht in Wasser, leicht in Aether, in Weingeist im Allgemeinen um so schwieriger, je mehr Zinn sie enthalten. An der Luft rauchen sie nicht und entzünden sie sich nicht; bei freiwilligem Verdunsten ihrer ätherischen Lösung an der Luft oxydiren sie sich rasch. Rauchende Salpetersäure oxydirt sie mit grofser Heftigkeit; bei Zusatz von Brom oder weingeistiger Lösungen von Brom oder Jod findet heftige Einwirkung und beträchtliche Temperaturerhöhung statt. Die Oxyde dieser Radicale reagiren stark alkalisch; sie werden jedoch sämmtlich durch Ammoniak aus ihren Verbindungen ausgeschieden. Die Verbindungen

35*

Zinnamyle. dieser Radicale sind nicht flüchtig; sie sind im Allgemeinen geruchlos und wenig geneigt zu krystallisiren.

Die specielleren Eigenschaften der einzelnen Verbindungen sind folgende.

Bistannamyl-Verbindungen : $Sn_2(C_{10}H_{11})O$ ist eine terpentinartige, in der Kälte spröde, vollkommen durchsichtige Masse, schwerlöslich in wasserfreiem Weingeist, leichtlöslich in Aether und in einer Mischung von Weingeist und Aether. $Sn_2(C_{10}H_{11})Cl$ ist ebenfalls eine dicke, durchsichtige, in Aether und Weingeist lösliche Masse, in gleicher Form erscheint auch $Sn_2(C_{10}H_{11})O, SO_3$.

Stannamyl-Verbindungen : $Sn(C_{10}H_{11})O$ ist ein weifses amorphes Pulver, fast unlöslich in Aether, etwas löslich in siedendem Weingeist. $Sn(C_{10}H_{11})Cl$ bildet ein dickes durchsichtiges, bei 4 bis 5° krystallinisch erstarrendes Oel, riecht schwach kampherartig, löst sich leicht in Weingeist und in Aether, brennt mit heller grüngesäumter Flamme. $Sn(C_{10}H_{11})O, SO_3$ ist ein in Wasser und in Aether unlösliches, in Weingeist wenig lösliches weifses amorphes Pulver.

Methylenstannamyl-Verbindungen: $Sn_2(C_{10}H_{11})_2O$ gleicht dem Oxyd $Sn(C_{10}H_{11})O$. $Sn_2(C_{10}H_{11})_2Cl$ ist in Weingeist schwieriger löslich als $Sn(C_{10}H_{11})Cl$ und riecht etwas stärker; es scheidet sich aus der weingeistigen Lösung in deutlichen säulenförmigen Krystallen ab, die bei etwa 70° zu einer öligen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen. $Sn_2(C_{10}H_{11})_2O, SO_3$ bleibt beim Abdampfen der weingeistigen Lösung als amorphe durchsichtige Masse zurück, ist in Weingeist leicht löslich und wird durch Wasser aus dieser Lösung als weifses flockiges, bei etwa 100° zu einer harzigen Masse zusammenbackendes Pulver gefällt.

Methstannamyl-Verbindungen : $Sn_2(C_{10}H_{11})_3O$ ist eine durchsichtige dickölige Masse. $Sn_2(C_{10}H_{11})_3Cl$ ist ein gelbliches durchsichtiges, in Wasser unlösliches, in Weingeist leicht lösliches Oel. $Sn_2(C_{10}H_{11})_3O, SO_3$ ist eine in Wein-

geist und in Aether ziemlich lösliche durchsichtige amorphe Masse.

Methstannbiamyl-Verbindungen : $Sn_2(C_{10}H_{11})_4O$ ist ein in Weingeist leicht lösliches, farbloses, dünnflüssiges Oel von angenehmem, an Jasmin erinnerndem Geruch. $Sn_2(C_{10}H_{11})_4Cl$ ist ein farbloses, aus der Lösung in wasserhaltigem Weingeist durch Zusatz von mehr Wasser abscheidbares Oel. $Sn_2(C_{10}H_{11})_4J$ krystallisirt bei niederer Temperatur, schmilzt aber leicht zu einer öligen Flüssigkeit.

Holzgeist.

Delffs (1) fand für den nach Wöhler's Methode (2) gereinigten Holzgeist die S. 26 mitgetheilten Eigenschaften, und dafs derselbe fast geruchlos ist, namentlich Nichts von dem brenzlichen Geruch des nach Kane's Verfahren (3) dargestellten Holzgeistes zeigt. Aber auch für eine Probe des letzteren fand er einen niedrigeren Siedepunkt (61°), als ihn die meisten Beobachter gefunden (4). Auch aus dem Oel der *Gaultheria procumbens* (salicyls. Methyl) durch Zerlegung desselben mit Kali dargestellter Holzgeist zeigte keinen empyreumatischen Geruch.

Eine Mittheilung von W. Gould (5) über die Reinigung von Holzgeist nach Kane's Verfahren bietet nichts bemerkenswerthes Neues.

Chloroform.

Wöhler (6) theilte nach Versuchen von Geuther mit, dafs bei dem Lösen von käuflichem Chloroform in

(1) In der S. 25 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1852, 559. — (3) Ann. Ch. Pharm. XIX, 164; Berzelius' Jahresber. XVII, 335. — (4) Der von Delffs für den reinen Holzgeist gefundene Siedepunkt (60°,5) ergiebt in Vergleichung mit dem des Weingeists sehr nahe die Siedepunktsdifferenz, welche viele um C_2H_2 in der Zusammensetzung differirende analoge Körper zeigen. — (5) Chem. Soc. Qu. J. VII, 311. — (6) Ann. Ch. Pharm. XCI, 125; J. pr. Chem. LXIII, 192; Pharm. Centr. 1854, 752. Wöhler theilt hier noch die Beobachtung mit, dafs bei der Darstellung der möglichst entwässerten Ameisensäure durch Zersetzung des ameisens. Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff manchmal, bei Einwirkung von Wärme, ein in farblosen Prismen krystallisirender, in Wasser unlöslicher, beim Erwärmen schmelzender und unzersetzt sublimirender Körper, aber nur in sehr geringer Menge, gebildet wird, seiner Vermuthung nach vielleicht C_2HS_2.

Chloroform. weingeistigem Kali starke Wärmeentwicklung, Abscheidung von Chlorkalium und Entwicklung eines permanenten brennbaren Gases von den Eigenschaften der von Regnault entdeckten Verbindung C_4H_3Cl statt hatte, wonach auf eine bedeutende Beimischung von Chlorelayl $C_4H_4Cl_2$ in dem angewendeten Chloroform zu schliefsen ist. Reines Chloroform giebt dieses Gas nicht, und das beobachtete Verhalten kann zur Prüfung des Chloroforms benutzt werden, auf dessen practische Anwendung die Beimischung von Chlorelayl indessen wahrscheinlich nicht von Einflufs ist.

Williamson (1) hat die Resultate von Versuchen mitgetheilt, welche Kay über die Einwirkung des Chloroforms auf Aethyloxyd-Natron $C_4{}^{H_5}_{Na}O_2$ anstellte. Bei allmäligem Zusatz von 3 Aeq. gepulvertem trockenem Aethyloxyd-Natron zu 1 Aeq. Chloroform trat heftige Einwirkung und beträchtliche Wärmeentwicklung ein; die von dem Chlornatrium abdestillirte Flüssigkeit gab, neben einer geringen Menge ätherartig riechender und bei 50 bis 60° siedender Flüssigkeit und einer gröfseren Menge Alkohol, eine bei 145 bis 145°,3 siedende flüssige Verbindung. Dieselbe Verbindung wurde auch erhalten durch Sättigen von wasserfreiem Alkohol mit Natrium, Zusatz von Chloroform so dafs die Flüssigkeit noch alkalisch blieb, neuen Zusatz von Natrium und Wiederholen dieser Operationen bis sich viel Chlornatrium ausgeschieden hatte, Abdestilliren der Flüssigkeit, Abziehen von Chloroform über den Rückstand, Versetzen des ersteren Destillats mit Natrium und Behandeln mit dem letzteren Destillat, und Destilliren; der wenigst flüchtige Theil des Destillats zeigte den Siedepunkt

(1) London R. Soc. Proceedings VII, 185; Chem. Gaz. 1854, 337; Phil. Mag. [4] VIII, 405; J. pr. Chem. LXIII, 297; Ann. Ch. Pharm. XCII, 346; Pharm. Centr. 1854, 763; Ann. ch. phys. [3] XLIV, 54; Instit. 1855, 119. Mittheilung der Untersuchung von Kay Chem. Soc. Qu. J. VII, 224.

146°. Zur Darstellung dieser Verbindung in gröfserer Menge wurde Chloroform (6 Unzen) allmälig zu einer Lösung von Kalihydrat in wasserfreiem Weingeist (durch längeres Erhitzen von 3 Pinten wasserfreiem Weingeist mit 12 Unzen festem Kalihydrat und 20 Unzen Aetzkalk erhalten) gebracht und damit längere Zeit erhitzt, dann die Flüssigkeit abdestillirt und der fractionirten Rectification unterworfen. — Die bei 145 bis 146° siedende Verbindung ist farblos, in Wasser nur sehr wenig löslich, stark aromatisch riechend, von 0,8964 spec. Gew., bei — 18° noch flüssig bleibend, leicht entzündlich und ohne vielen Rauch brennend; ihre Zusammensetzung ist $C_{14}H_{16}O_6$, welcher Formel auch die Dampfdichte entspreche. Williamson betrachtet diese Verbindung als Chloroform C_2HCl_3, dessen 3 Atome Chlor durch 3 Atome einer Substanz $C_4H_5O_2$ ersetzt seien. Diese Verbindung giebt mit Phosphorsuperchlorid eine schwere Flüssigkeit vom Geruch des Chloroforms; in alkoholischer Lösung mit Kalihydrat längere Zeit erhitzt bildet sie etwas Ameisensäure; mit 1 Aeq. Chlorwasserstoffgas gesättigt giebt sie unter Wärmeentwicklung eine bräunliche neutrale Flüssigkeit, deren Siedepunkt von 20 bis 100° steigt; mit 2 Aeq. Chlorwasserstoffgas gesättigt giebt sie eine rauchende, stark saure Flüssigkeit, die beim Erwärmen Chlorwasserstoff entwickelt und deren Siedepunkt von 56 bis 88° steigt (das bei 56 bis 70° Uebergehende gab nach dem Waschen mit Wasser und kohlens. Natron und Trocknen mittelst Chlorcalcium eine bei 55,5 bis 56° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_{10}$). — Bei Versuchen, die intermediären Verbindungen, wo in Chloroform C_2HCl_3 1 oder 2 Atome Chlor durch 1 oder 2 Atome $C_4H_5O_2$ ersetzt sind, durch Einwirkung von Aethyloxyd-Natron auf überschüssiges Chloroform darzustellen, wurde immer nur die Verbindung $C_{14}H_{16}O_6$ erhalten. — Eine der letzteren entsprechende Amylverbindung entstand bei Einwirkung von 1 Aeq. Chloroform auf 3 Aeq. Amyloxyd-Natron; der bei 260

Chloroform.

bis 270° siedende Theil des Destillats liefs sich indefs nicht reinigen, da er sich selbst bei der Destillation in Wasserstoffgas theilweise zersetzte.

Oxals. Methyloxyd.

Für die Darstellung des oxals. Methyls aus rohem Holzgeist, Schwefelsäure und saurem oxals. Kali empfiehlt Delffs (1), gleiche Gewichte der drei Substanzen anzuwenden und den Holzgeist vorher mit der Schwefelsäure zu mischen. Bei der Destillation sammelt sich das meiste oxals. Methyl in Krystallen (rhomboïdischen Tafeln mit ebenen Winkeln von 77°30′ und 102°30′) im Hals der Retorte; zur Gewinnung des in der übergehenden Flüssigkeit enthaltenen Theils ist es gut, diese rasch in der Wärme verdunsten zu lassen. Die Krystalle werden durch Auspressen zwischen Fliefspapier farblos, durch Liegenlassen an der Luft geruchlos erhalten, verdunsten indefs schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch.

Methylätheroxalsäure.

A. Overbeck (2) hat aus der Mutterlauge von der Bereitung des oxals. Methyloxyds den methylätheroxals. Baryt dargestellt, und dieses Salz in tafelförmigen und schuppigen Krystallen erhalten. Die daraus mittelst Schwefelsäure abgeschiedene freie Säure war nicht zum Krystallisiren zu bringen; sie zersetzt sich sehr leicht, unter Hinterlassung von Oxalsäure.

Methylätherschwefelsäure.

Methylätherschwefels. Kali krystallisirt nach Schabus (3) monoklinometrisch, mit den Flächen 0 P . − P . ∞ P . (P ∞), und dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,779 : 0,742 (Winkel der beiden ersteren = 86°51′); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P : ∞ P = 87°16′, − P : − P = 99°15′, (P ∞) : (P ∞) = 40°50′. — *Methylätherschwefels. Baryt* krystallisirt nach Schabus (4) gleichfalls monoklinometrisch, mit den Flächen ∞ P . ∞ P ∞ . (∞ P ∞) . 0 P . (P ∞) und dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Ortho-

(1) In der S. 25 angef. Abhandl. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXX, 145. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 130. — (4) Daselbst, 132.

diagonale = 1 : 1,907 : 0,824 (Winkel der beiden ersteren = 83°30′); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P : ∞ P = 47°0′, (P ∞) : (P ∞) = 79°20′; 0 P : ∞ P = 92°35′. Die Krystalle sind vollkommen spaltbar parallel ∞ P ∞. Vgl. S. 560.

Einwirkung des Chlors auf Schwefelmethyl, Schwefeläthyl u. a.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf Schwefelmethyl und Schwefeläthyl hatte bereits Regnault (1) Versuche angestellt; umfassender ist jetzt dieser Gegenstand durch Riche (2) bearbeitet worden.

Bei tropfenweisem Eingiefsen von *Schwefelmethyl* C_2H_3S in einen mit trockenem Chlorgas gefüllten Kolben entsteht eine rothe Flamme unter Bildung von viel Chlorwasserstoff und Abscheidung von Kohle. Auch bei langsamem Einleiten von Chlorgas in Schwefelmethyl bewirkt jede Blase eine Entzündung unter Abscheidung kohliger Substanz. Eine geregelte Einwirkung erhält man, indem man das Chlor langsam durch eine von der Oberfläche des Schwefelmethyls 3 bis 4 Centimeter abstehende Zuleitungsröhre zutreten läfst und die Retorte, in welcher sich das Schwefelmethyl befindet, durch kaltes Wasser oder Eis abgekühlt erhält. Es scheidet sich dann eine schwere ölartige Flüssigkeit aus, welche von Chlorwasserstoff und unverändertem Schwefelmethyl (so lange diese beigemischt sind, verändert sich die ölartige Flüssigkeit auch in verschlossenen Gefäfsen rasch, indem sie sich schwärzt und zähflüssig wird) durch Einleiten eines raschen Kohlesäurestroms bei 50 bis 60° befreit wird. Man erhält auf diese Art ein gelbes, stark und unangenehm riechendes Oel von gröfserem spec. Gew. als das des Wassers und der Zusammensetzung C_2H_2ClS; bei der Destillation dieser Verbindung zersetzt sie sich grofsentheils, unter Hinterlassung eines kohligen

(1) Ann. ch. phys. [2] LXXI, 353; Berzelius' Jahresber. XX, 507. — (2) Compt. rend. XXXIX, 910; Instit. 1854, 386; J. pr. Chem. LXIV, 152; Pharm. Centr. 1854, 908. Ausführlich Ann. ch. phys. [3] XLIII, 283; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 353.

Einwirkung des Chlors auf Schwefelmethyl, Schwefeläthyl u. a.

Rückstands. — Läfst man Chlor auf diese Verbindung weiter einwirken (im Anfang mufs man, um Entzündung zu vermeiden, die Flüssigkeit abkühlen und das Chlor über, nicht in dieselbe leiten; zuletzt kann man einen ziemlich raschen Strom von Chlorgas durch die Flüssigkeit streichen lassen), bis es im diffusen Lichte nicht weiter absorbirt wird, und entfernt das Chlor und den Chlorwasserstoff mittelst eines durch die Flüssigkeit geleiteten Stroms von getrockneter Kohlensäure, so erhält man die Verbindung C_2HCl_2S als ein schweres gelbes, erst bei hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel. — Diese Verbindung absorbirt im diffusen Lichte weiter kein Chlor, wohl aber im directen Sonnenlicht unter nochmaliger Bildung von Chlorwasserstoff, und es entsteht zuletzt eine schwere, hell-rubinrothe, ohne Rückstand destillirbare Flüssigkeit, deren Siedepunkt von 70 bis 175° steigt. Die zuerst übergehenden Portionen sind lebhaft roth gefärbt und enthalten Chlorschwefel und (durch Einwirkung von Aetzkali abzuscheidenden) Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 (für diese Verbindung wurde nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium und Rectificiren der Siedepunkt 77° und das spec. Gew. 1,567 bei 12° gefunden); Chlorschwefel SCl und Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 bilden sich namentlich dann, wenn bei der Einwirkung von Chlor auf das Schwefelmethyl die Feuchtigkeit nicht vollständigst ausgeschlossen war ($C_2H_3S + 8\,Cl = C_2Cl_4 + SCl + 3\,ClH$). Die später, namentlich bei 155 bis 163° übergehenden Portionen sind hellgelb und ergaben bei wiederholter Rectification die Verbindung C_2Cl_3S als eine klare bernsteingelbe, stark und durchdringend riechende, bei 156 bis 160° ohne Zersetzung siedende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether leicht lösliche Flüssigkeit, welche durch wässeriges Kali nicht zersetzt zu werden scheint. Die Dampfdichte dieser Verbindung wurde = 5,68 gefunden; Riche glaubt, es komme ihr für den Dampfzustand Condensation auf 4 Volume zu (danach berechnet sich die Dampfdichte = 4,64) und es finde hier

Aehnliches, wie bei den Substitutionsproducten des Methyläthers, statt, wo C_2H_3O, C_2H_2ClO und C_2HCl_2O im Dampfzustand Condensation auf 2 Volume zeigen, C_2Cl_3O aber Condensation auf 4 Volume. Einwirkung des Chlors auf Schwefelmethyl, Schwefeläthyl u. a.

Beim Eintröpfeln von *Zweifach-Schwefelmethyl* $C_2H_3S_2$ in ein mit trockenem Chlorgas gefülltes Gefäfs bilden sich an den Wandungen alsbald, ohne dafs zugleich Chlorwasserstoff entsteht, schwefelgelbe rhombische Krystallblätter von der Zusammensetzung $C_2H_3ClS_2 = C_2H_3S + SCl$. Diese Verbindung ist nur wenig beständig; durch überschüssiges Chlor wird sie unter Bildung einer gelben Flüssigkeit zersetzt, welche bei weiterer Einwirkung von Chlor im directen Sonnenlicht lebhaft orangeroth wird. Letztere rothe Flüssigkeit giebt bei der Destillation unter 90° viel rothen Chlorschwefel, bei 150 bis 160° ein Destillat, aus welchem sich durch wiederholte Rectification die Verbindung C_2Cl_3S (vgl. S. 554) erhalten läfst.

Trockenes Chlorgas wirkt auf *Schwefelcyanmethyl* schon in der Kälte und im diffusen Lichte ein; doch hört die Einwirkung bald wieder auf. Es bildet sich eine schwach gelb gefärbte, Krystalle von festem Chlorcyan abscheidende Flüssigkeit; die Bildung der Krystalle von Chlorcyan erfolgt reichlicher im directen Sonnenlichte, und zuletzt erhält man eine rothe, sehr bewegliche, viel Chlorcyan in Lösung enthaltende Flüssigkeit. Der Siedepunkt derselben steigt von 70 bis über 200°; das unter 86° Uebergehende enthält neben Chlorschwefel (welcher durch Schütteln mit wässerigem Kali zerstört werden kann) Chlorkohlenstoff C_2Cl_4; das zwischen 140 und 170° Uebergehende enthält die Verbindung C_2Cl_3S (vgl. S. 554); das über 180° Uebergehende besteht gröfstentheils aus festem Chlorcyan.

Chlor wirkt auf *Schwefeläthyl* C_4H_5S ebenso, wie auf Schwefelmethyl ein. Leitet man unter den angegebenen Vorsichtsmafsregeln (vgl. S. 553; gegen das Ende der Operation kann man das Chlor durch die Flüssigkeit streichen lassen) Chlor zu Schwefeläthyl und befreit das Pro-

Einwirkung des Chlors auf Schwefelmethyl, Schwefeläthyl u. a.

duct (bei Anwendung von 12 bis 15 Grm. Schwefeläthyl ist die Einwirkung des Chlors in etwa 4 Stunden vollendet) mittelst eines bei 75 bis 80° durchgeleiteten raschen Stroms von Kohlensäure von Chlor und Chlorwasserstoff, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit von gröfserem spec. Gew. als Wasser. Diese beginnt bei 150° zu sieden; der Siedepunkt steigt bis 230°, wo aber Zersetzung und Entwicklung von Chlorwasserstoff stattfindet und ein kohliger Rückstand bleibt. Das Meiste geht bei 163 bis 173° über und dieses liefert bei wiederholter Rectification eine bei 167 bis 172° übergehende hellgelbe, stark und unangenehm riechende Flüssigkeit von 1,547 spec. Gew. bei 12° und der Zusammensetzung $C_4H_8Cl_2S$. Durch eine alkoholische Lösung von Kali und Schwefelkalium wird sie zersetzt, unter Bildung stinkender dickflüssiger Producte. — Kühlt man bei der Einwirkung des Chlors auf Schwefeläthyl das Gefäfs nicht ab und leitet Chlorgas zu, so lange es im diffusen Lichte absorbirt wird, so entsteht eine anfangs schwärzliche, dann dunkelgelbe Flüssigkeit. Wird diese mittelst eines durchgeleiteten Kohlensäurestroms von Chlor und Chlorwasserstoff befreit und der Destillation unterworfen, so geht bei 185 bis 200° ein Destillat über, welches durch nochmalige Rectification eine gelbe, bei 189 bis 192° siedende Verbindung $C_4H_2Cl_3S$ giebt. Später, gegen 240°, tritt theilweise Zersetzung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff ein, und aus dem hier übergehenden Destillat erhält man durch fractionirte Destillation eine bei 217 bis 222° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung C_4HCl_4S; letztere Verbindung erhält man leichter und reichlicher, wenn man Chlorgas zuletzt in grofsem Ueberschufs und bei 60 bis 80° auf das Schwefeläthyl einwirken läfst. — Bei Einwirkung von Chlorgas im directen Sonnenlicht entsteht eine hellgelbe Flüssigkeit, aus welcher sich eine weifse, in siedendem Alkohol lösliche und erst bei 180° siedende krystallinische Substanz abscheidet. Die davon getrennte und mittelst eines durchgeleiteten Kohlensäurestroms von Chlor

und Chlorwasserstoff befreite Flüssigkeit giebt der Destillation unterworfen bei 175 bis 185° ein bei dem Erkalten erstarrendes Destillat, bei 185 bis 200° (bei welcher letzteren Temperatur Alles ohne Rückstand übergegangen ist) eine dunkelgelbe Flüssigkeit, wahrscheinlich C_4Cl_8S. Die bei 180° siedenden Krystalle sind Chlorkohlenstoff C_4Cl_6.

Alkohol.

Ueber die langsame Verbrennung des Alkohols an glühendem Platin und des Leuchtgases hat Pohl (1) Mittheilungen gemacht.

J. Spencer (2) hat die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemenge von Alkohol und Aceton untersucht. Bei dem Einleiten von trockenem salzs. Gas in eine Mischung von 2 Vol. 91 procentigem Alkohol und 1 Vol. (nicht ganz reinem) Aceton bis zur Sättigung färbte sich die Flüssigkeit dunkler, und Wasser schied dann eine reichliche Menge eines schwarzen theerartigen Körpers aus. Bei dem Einleiten eines kräftigen Strahls von Wasserdampf in das rohe Product ging mit dem Wasser ein hellgelbes Oel über, welches einen von 100 bis über 160° steigenden Siedepunkt zeigte und sich durch fractionirte Destillation nicht in reine Gemengtheile zerlegen liefs.

Wöhler (3) empfiehlt zum Zwecke der Darstellung von ölbildendem Gase, der Mischung von Alkohol und Schwefelsäure so viel Sand zuzusetzen, dafs eine dicke, kaum mehr flüssige Masse entsteht, und diese zu erhitzen, wobei kein Aufblähen stattfindet und die Zersetzung des Alkohols ganz vollständig bewirkt werden kann. 50 Grm. 80 procentigen Alkohols geben so über 22 Liter ölbildendes Gas.

Aetherbildung.

Williamson (4) hat seine Untersuchungen und Ansichten über Aetherbildung, die wir in früheren Jahres-

(1) Wien. Acad. Ber. XII, 89; J. pr. Chem. LXIII, 405. — (2) Chem. Soc. Qu. J. VII, 246; J. pr. Chem. LXIV, 188; Pharm. Centr. 1855, 271. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCI, 127; J. pr. Chem. LXIII, 253. — (4) Ann. ch. phys. [3] XL, 98.

Aetherbildung. berichten bereits besprachen (1), übersichtlich zusammengestellt.

Berthelot (2) hat durch Versuche über die Zersetzung des Bromäthyls durch Kali und Alkohol Beiträge zur Theorie der Aetherbildung geliefert. Wird Bromäthyl mit einer alkoholischen Lösung von Kali 8 bis 10 Stunden lang in verschlossenen Gefäfsen auf 100° erhitzt, so zersetzt es sich vollständig, unter Bildung von gewöhnlichem Aether. Um zu entscheiden, ob das Bromäthyl hierbei sich direct mit dem Kali zersetze, der Alkohol nur als Lösungsmittel wirke und die Formel des Aethers C_4H_5O zu schreiben sei ($C_4H_5Br + KO = C_4H_5O + KBr$), oder ob der Alkohol mit an der Aetherbildung theilnehme und dem Aether die Formel $C_8H_{10}O_2$ zukomme ($C_4H_5Br + C_4H_6O_2 + KO = C_8H_{10}O_2 + KBr + HO$), ermittelte Berthelot Folgendes durch Versuche. Es bildet sich bei dieser Zersetzung stets viel mehr Aether, fast das Doppelte, als aus dem Aethyl des Bromäthyls allein entstehen könnte; ist von dem Alkohol weniger, als eine der des Bromäthyls äquivalente Menge zugegen, so bleibt ein Theil des Bromäthyls unzersetzt; wird Holzgeist mit Bromäthyl und Kali erhitzt, so bildet sich Aethylmethyläther. Diese Thatsachen sprechen für die letztere der oben angeführten Betrachtungsweisen. — Hinsichtlich der Wiedererzeugung des Alkohols aus Aether führt Berthelot noch Folgendes an. Bei der Destillation von 1 Gewichtstheil Aether, 3 Theilen Buttersäure und 7 bis 8 Theilen Schwefelsäure geht Wasser, etwas Buttersäure und viel butters. Aethyloxyd über (die Einwirkung beginnt bei 170°, unter Schwärzung und Ent-

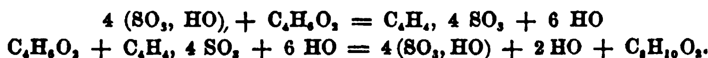
(1) Jahresber. f. 1850, 459; f. 1851, 510. — (2) J. pharm. [3] XXVI, 25; Arch. ph. nat. XXVI, 366; J. pr. Chem. LXII, 415; Ann. Ch. Pharm. XCII, 351. Die im Jahresber. f. 1853, 502 f. besprochenen Untersuchungen Berthelot's über neue Bildungsweisen und Zersetzungen zusammengesetzter Aetherarten wurden ausführlich in Ann. ch. phys. [3] XLI, 432 mitgetheilt.

Aetherbildung.

wicklung von ölbildendem Gas; über 215°, wo die Masse taigig wird und kohlt, erhitzt man nicht); wird das butters. Aethyloxyd mit Kali in verschlossenen Gefäfsen 15 Stunden lang auf 100° erhitzt, so ist die Zersetzung vollendet und man kann durch Destillation den Alkohol erhalten, welcher aus dem ursprünglich angewendeten Aether regenerirt wurde.

Nach Reynoso (1) wird wasserfreier Alkohol, mit durch Fällung erhaltenem, gewaschenem und getrocknetem Jodquecksilber in einer zugeschmolzenen Glasröhre 4 bis 5 Stunden lang auf 240° erhitzt, ohne Schwärzung grofsentheils in Aether verwandelt; das Jodquecksilber selbst wird dabei nicht chemisch verändert; es krystallisirt zum Theil. Wird die Röhre bis 300° erhitzt, so tritt Schwärzung des Inhalts ein, und die Röhre ist dann weit weg zu werfen, weil es sehr gefährlich wäre, sie zu öffnen, da sie stark condensirte Gase enthält.

E. Robiquet (2) betrachtet den Aether gleichfalls als $C_8H_{10}O_2$, als seine näheren Bestandtheile aber Weingeist und ölbildendes Gas. Bei der Aetherbildung durch Schwefelsäure habe man zwei Phasen zu unterscheiden: in der ersten bilde die Schwefelsäure mit 1 Aeq. Weingeist in der Kälte Carbylsulfat C_4H_4, 4 SO_3 und Wasser; in der zweiten bilde sich beim Erhitzen dieser Producte mit einem zweiten Aeq. Weingeist Aether unter Regenerirung der freien Schwefelsäure:



$$4\,(SO_3, HO) + C_4H_6O_2 = C_4H_4,\ 4\,SO_3 + 6\,HO$$
$$C_4H_6O_2 + C_4H_4,\ 4\,SO_3 + 6\,HO = 4\,(SO_3, HO) + 2\,HO + C_8H_{10}O_2.$$

Robiquet theilt auch einige Versuche über Verbindungen des Zinnchlorids mit Alkohol und mit Aether

(1) Compt. rend. XXXIX, 696; J. pr. Chem. LXIII, 249 (wo Erdmann die Angaben Reynoso's bestätigt); Ann. Ch. Pharm. XCII, 350; Pharm. Centr. 1854, 864. — (2) J. pharm. [3] XXVI, 161; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 161.

mit (1). 11,5 Th. wasserfreier Alkohol und 32,4 Th. Zinnchlorid wurden stark erkaltet und dann in einem mit einer Kältemischung umgebenen Gefäfse gemischt, wo sich ein weifses Pulver niederschlug, dessen Lösung in wasserfreiem Weingeist über Schwefelsäure Krystalle von der Zusammensetzung $SnCl_2$, $C_4H_6O_2$ gab. Bei Anwendung von Aether an der Stelle von Alkohol wurde in derselben Weise eine Verbindung $SnCl_2$, $C_8H_{10}O_2$ erhalten.

Aetherschwefelsäure. Die Krystalle des *ätherschwefels. Baryts* sind nach Schabus (2) monoklinometrisch; die Flächen bestimmte er als ∞ P . ∞ P ∞ . 0 P . — P ∞ . + P, das Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,9790 : 0,8229 (den Winkel der beiden ersteren = 84°39′); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P : ∞ P = 80°20′, + P : + P = 96°44′; 0 P : ∞ P = 93°26′; ∞ P ∞ : — P ∞ = 121°18′. Die Krystalle sind sehr vollkommen spaltbar parallel ∞ P ∞. Schabus betrachtet diese Krystalle als mit denen des methylätherschwefels. Baryts (vgl. S. 552 f.) isomorph (an letzteren wäre dann die Klinodiagonale halb so grofs zu setzen, als dort geschehen, ∞ P als (∞ P 2) zu betrachten). — Auch der *ätherschwefels. Kalk* krystallisirt nach Schabus (3) monoklinometrisch, mit den vorherrschenden Flächen ∞ P . ∞ P ∞; an ∞ P ist der Winkel im klinodiagonalen Hauptschnitt = 80°8′, wonach Schabus einen Isomorphismus dieses Salzes mit dem vorhergehenden vermuthet, und unter dieser Voraussetzung eine zu ∞ P ∞ unter 103°0′ geneigte Fläche als — $\frac{1}{2}$ P ∞, die einer positiven Hemipyramide angehörigen, im klinodiagonalen Hauptschnitt unter 92°0′ zu einander geneigten Flächen als + $\frac{3}{2}$ P bestimmt. Spaltbarkeit findet statt parallel ∞ P ∞. — *Aetherschwefels. Kali* (4) krystallisirt gleichfalls monoklinometrisch, mit den Flächen ∞ P . 0 P .

(1) Frühere Analysen solcher Verbindungen von Lewy vgl. in Ann. ch. phys. [3] XVI, 309. — (2) In der S. 16 angef. Schrift, 134. — (3) Daselbst, 138. — (4) Daselbst, 139.

(P ∞) und dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,6149 : 0,5750 (Winkel der beiden ersteren Axen = 80°27′); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P : ∞ P = 86°58′, (P ∞) : (P ∞) = 60°30′; 0 P : ∞ P = 96°33′. Vollkommene Spaltbarkeit findet statt parallel 0 P.

F. Mohr (1) hat über die Darstellung des Salpeteräthers und des *Spiritus aetheris nitrosi* Mittheilungen gemacht. Der reine Aether von 0,898 spec. Gew. kochte bei 17,5 bis 18°; bei monatelangem Zusammenstehen mit Kali wurde er nicht zersetzt (2), aber beim Behandeln mit Kalilauge in verschlossenen Röhren gab er Alkohol. Mohr glaubt, dieser Körper sei nicht als salpetrigs. Aethyloxyd, sondern als $NC_4H_5O_4$ zu betrachten. Salpetrigs. Aethyloxyd.

Clermont (3) hat nach dem Verfahren von Wurtz, Jodäthyl auf Silbersalze einwirken zu lassen, kohlens., phosphors. und pyrophosphors. Aethyloxyd dargestellt. Kohlens. Aethyloxyd.

Das kohlens. Aethyloxyd erhält man leicht durch Einwirkung von Jodäthyl auf gleich viel kohlens. Silberoxyd und Destilliren der pulverig und trocken gewordenen Masse im Oelbad; die rectificirte Flüssigkeit ergab den Siedepunkt 126° und eine der Formel C_4H_5O, CO_2 entsprechende Zusammensetzung.

Jodäthyl wirkt auf phosphors. Silberoxyd in der Kälte nur schwach, beim Erhitzen im Wasserbade vollständig ein; durch Ausziehen der Masse mit Aether, Abdestilliren des Aethers, Erhitzen des Rückstands bis 160° und nachheriges Destilliren desselben im leeren Raum bei 140° (es bleibt eine zähe, saure, rasch Feuchtigkeit absorbirende Flüssigkeit als Rückstand) erhält man als Destillat das phosphors. Aethyloxyd $3\,C_4H_5O, PO_5$ als eine farblose, eigenthümlich Phosphors. Aethyloxyd.

(1) N. Repert. Pharm. III, 145; Pharm. Centr. 1854, 718. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 514. — (3) Compt. rend. XXXIX, 338; J. pr. Chem. LXIII, 72; Ann. Ch. Pharm. XCI, 375; Pharm. Centr. 1854, 759.

riechende, brennend schmeckende, mit Wasser unter Annahme saurer Reaction sich mischende und erhitzt mit weifser Flamme und weifsen Dämpfen verbrennende Flüssigkeit.

Pyrophosphors. Aethyloxyd. Reines Jodäthyl wirkt auf trockenes pyrophosphors. Silberoxyd unter Erwärmung und Gelbwerden der Masse ein ($2\,AgO, PO_5 + 2\,C_4H_5J = 2\,AgJ + 2\,C_4H_5O, PO_5$). Man erhitzt Jodäthyl mit überschüssigem pyrophosphors. Silberoxyd in ein Glasgefäfs eingeschmolzen bei 100°, zieht dann die Masse mit Aether aus, destillirt aus dem Filtrat den Aether ab, trocknet den zähflüssigen Rückstand mittelst Durchleiten von Luft bei 130° und nachheriges Erhitzen auf 140° im leeren Raum. Das so dargestellte pyrophosphors. Aethyloxyd $2\,C_4H_5O, PO_5$ ist eine zähe Flüssigkeit von 1,172 spec. Gew. bei 17°, brennendem Geschmack, eigenthümlichem Geruch; es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, absorbirt an feuchter Luft Wasser und wird bald sauer, löst etwas Jodsilber, giebt mit Kali ein krystallisirbares zerfliefsliches Salz (wahrscheinlich $2\,C_4H_5O, KO, PO_5$) und brennt erhitzt mit weifslicher Flamme und weifsen Dämpfen.

Phosphorigs. Aethyloxyd. Williamson (1) hat die Resultate von Railton ausgeführter Untersuchungen über phosphorigs. Aethyloxyd mitgetheilt. Dieses bildet sich bei Einwirkung von 1 At. Phosphorchlorid PCl_3 auf 3 At. wasserfreien Weingeists; ersteres wird dem letzteren in einer durch eine Kältemischung abgekühlten Retorte tropfenweise zugesetzt, die Mischung dann einige Zeit, so dafs das Verdampfende condensirt zurückfliefst, gelinde erwärmt, und destillirt, wo phosphorige Säure und andere Producte zurückbleiben; das

(1) London R. Soc. Proceedings VII, 131; Chem. Gaz. 1854, 334 Phil. Mag. [4] VIII, 548; J. pr. Chem. LXIV, 49; Ann. Ch. Pharm. XCII, 348; Pharm. Centr. 1854, 763; Instit. 1855, 117; Ann. ch. phys. [3] XLIV, 52. Ausführlichere Mittheilungen von Railton Chem. Soc. Qu. J. VII, 216.

Phosphorigs. Aethyloxyd.

zwischen 140 und 196° Uebergegangene wird nochmals rectificirt und das bei 188 bis 191° Uebergehende besonders aufgefangen. Leicht erhält man dieselbe Verbindung, wenn man zu 3 At. Aethyloxyd-Natron $C_4{}^{H_5}_{Na}O_2$, welches sich in einer mit Aether gefüllten tubulirten Retorte befindet (die Gegenwart von Aether mäfsigt die Einwirkung, welche sonst unter Entzündung stattfinden kann), 1 At. Phosphorchlorid PCl_3 mittelst eines fein ausgezogenen Trichters tropfenweise zutreten läfst (die Retorte mufs kalt gehalten und häufig geschüttelt werden), dann den Aether im Wasserbad abdestillirt und den Rückstand in einem zuletzt bis 240° erhitzten Oelbad destillirt; letzteres Destillat wird in einem Strom von Wasserstoff rectificirt und das bei 188° Uebergehende besonders aufgefangen. Das phosphorigs. Aethyloxyd siedet in Wasserstoffgas bei 188°, in atmosphärischer Luft bei 191°; es ist eine unangenehm riechende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, an der Luft sich allmälig zersetzende, mit bläulichweifser Flamme verbrennende Flüssigkeit von 1,075 spec. Gew. und der Zusammensetzung 3 C_4H_5O, PO_3; die Dampfdichte, in einem mit Wasserstoff gefüllten Ballon bestimmt (1), wurde = 5,800 und 5,877 gefunden (für eine Condensation auf 4 Volume berechnet sie sich = 5,763). Mit concentrirtem Barytwasser gekocht giebt es Alkohol und bei Einwirkung von 1 Aeq. Baryt auf 1 Aeq. phosphorigs. Aethyloxyd ein krystallisirbares Salz 2 C_4H_5O, BaO, PO_3, bei Einwirkung von 2 oder 3 Aeq. Baryt wahrscheinlich C_4H_5O, 2 BaO, PO_3 (ein nicht krystallisirendes neutrales weifses Salz) oder HO, 2 BaO, PO_3 (ein beim Sieden sich niederschlagendes weifses Salz).

Phosphorigs. Amyloxyd 3 $C_{10}H_{11}O$, PO_3 entsteht in entsprechender Weise bei Einwirkung von Phosphorchlorid

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 9.

auf Amyloxyd-Natron. Beim Erhitzen in atmosphärischer Luft wird es leicht zersetzt, beim Erhitzen in Wasserstoff ist es beständiger und siedet es bei 236°; es löst sich in Aether und in Alkohol, aber nur sehr wenig in Wasser.

Aetherarten der Cyansäure und der Cyanursäure.

Nach vorläufigen Mittheilungen wurden im Jahresber. f. 1847 u. 1848, S. 679 u. 691 Untersuchungen von A. Wurtz über die Aethyl- und Methylätherarten der Cyansäure und der Cyanursäure besprochen, und im Jahresber. f. 1851, S. 384 und f. 1853, S. 501 Untersuchungen desselben Chemikers über die Spaltungen dieser Aetherarten. Ueber diese Untersuchungen ist jetzt von Wurtz vollständigere Mittheilung gemacht worden (1), welcher wir Folgendes entnehmen.

Cyans. Aethyloxyd wird erhalten, indem man ein inniges Gemenge von 2 Theilen ätherschwefels. Kali und 1 Theil frisch bereitetem trockenem cyans. Kali im Oelbad destillirt; bei 180° etwa beginnt die Einwirkung. Das Destillat wird rectificirt und nur das bis 100° Uebergehende aufgefangen (hinsichtlich des Rückstands vgl. S. 567); bei einer zweiten Rectification erhält man das cyans. Aethyloxyd als das bei 60° Uebergehende rein. Es ist dann eine farblose, leichtbewegliche, bei 60° siedende Flüssigkeit von 0,8981 spec. Gew.; seine Dämpfe wirken auf die Augen heftig ein und reizen sie zum Thränen, eingeathmet wirken sie erstickend und zum Husten reizend. Die Zusammensetzung ist C_4H_5O, C_2NO; die Dampfdichte wurde = 2,475 gefunden und berechnet sich nach dieser Formel für eine Condensation auf 4 Volume = 2,460. Im reinen Zustand in Glasröhren eingeschmolzen verändert sich das cyans. Aethyloxyd bei jahrelangem Aufbewahren nicht. — Hinsichtlich der Einwirkung des Wassers und des Ammoniaks auf cyans. Aethyl haben wir zu dem im Jahresber. f. 1851, S. 385 Mitgetheilten Nichts nachzutragen. Beim Schütteln von cyans. Aethyloxyd

(1) Ann. ch. phys. [3] XLII, 43.

Aetherarten der Cyansäure und der Cyanursäure.

mit Aetzkalilösung in einem sehr fest verschlossenen, öfters durch Eintauchen in kaltes Wasser abzukühlenden Gefäfs bildet sich Aethylamin (1), welches seinerseits auf eine kleine Menge noch unzersetzten cyans. Aethyloxyds einwirkend Krystalle von Diäthyl-Harnstoff bildet (2). — Erhitzt man eine Mischung gleicher Volume cyans. Aethyl und wasserfreien Alkohol in eine Glasröhre eingeschmolzen einige Stunden lang auf 100°, so ist nachher der Geruch des cyans. Aethyloxyds nicht mehr bemerkbar und auf Zusatz von etwas Wasser zu dem Product scheidet sich eine leichte ölige Schichte ab, welche von der unterstehenden Flüssigkeit getrennt und der Destillation unterworfen gröfstentheils bei 170 bis 180° übergeht. Durch wiederholte Rectification derselben erhält man das *Aethyl-Urethan* rein als eine ätherartige, dem kohlens. Aethyloxyd ähnlich riechende, bei 174 bis 175° siedende Flüssigkeit von 0,9862 spec. Gew. bei 21°; seine Zusammensetzung ist $C_{10}H_{11}NO_4 = C_6\genfrac{}{}{0pt}{}{H_6}{C_4H_5}NO_4$ (seine Bildung erklärt sich nach der Gleichung $C_4H_5O, C_2NO + C_4H_6O_2 = C_{10}H_{11}NO_4$), seine Dampfdichte wurde = 4,071 gefunden und berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume = 4,058. Häufig erhielt Wurtz auch bei der Darstellung des cyans. Aethyloxyds das (von dem bei 60° siedenden cyans. Aethyloxyd und dem bei 253° siedenden cyanurs. Aethyloxyd leicht zu trennende) Aethyl-Urethan als ein Nebenproduct, dessen Bildung durch einen Rückhalt von Alkohol im angewendeten cyans. Kali oder durch andere unbekannte Umstände veranlafst war. Bei dem Kochen des Aethyl-Urethans mit Aetzkali zersetzt es sich, entsprechend wie das Urethan, zu Alkohol, Aethylamin und Kohlensäure ($C_{10}H_{11}NO_4 + 2\,(KO, HO) = 2\,(KO, CO_2) + C_4H_7N + C_4H_6O_2$); es mischt sich mit Schwefelsäure in der Kälte ohne Zersetzung, aber beim Erhitzen entwickelt sich sogleich

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 393. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 385.

Aetherarten der Cyansäure und der Cyanursäure.

Kohlensäure, unter gleichzeitiger Bildung von Aetherschwefelsäure und Aethylamin ($C_{10}H_{11}NO_4 + 2(SO_3, HO) = 2\ CO_2 + C_4H_7N + C_4H_5O, HO, 2\ SO_3$). — Hinsichtlich der Einwirkung von Aether auf cyans. Aethyloxyd verweisen wir auf das im Jahresber. f. 1853, S. 502 Angegebene. — Bei Mischung ungefähr gleicher Volume cyans. Aethyloxyds und Essigsäurehydrats tritt schon in der Kälte sofort unter Kohlensäureentwicklung Einwirkung ein, welche sich bei gelindem Erwärmen rasch vollendet; die Flüssigkeit ist nachher weniger leicht beweglich, bei der Destillation derselben geht zuerst die überschüssig angewendete Essigsäure über, und dann, bei 200°, eine fast neutrale Flüssigkeit, *Aethylacetamid* (1) $C_8H_9NO_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}N$. Die Bildung desselben erklärt sich nach der Gleichung $C_4H_5O, C_2NO + C_4H_4O_4 = 2\ CO_2 + C_8H_9NO_2$. Das Aethylacetamid siedet bei 205°, bei 4°,5 ist sein spec. Gew. = 0,942; es löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser und in Alkohol. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Zusatz von Kali in der Kälte ausgeschieden; in der Hitze wird es durch Kali unter Bildung von essigs. Salz und Aethylamin zersetzt. — Werden ungefähr gleiche Theile cyans. Aethyloxyd und wasserfreie Essigsäure (2) in eine starke Glasröhre eingeschmolzen einige Stunden lang auf 180 bis 200° erhitzt und die erkaltete (zur Vorsicht in einer Kältemischung stark abgekühlte) Glasröhre geöffnet, so entweicht Kohlensäure mit Heftigkeit; die rückständige braune Flüssigkeit entwickelt beim Erwärmen noch viel Kohlensäure und bei 185 bis 192° geht *Aethyldiacetamid* $C_{12}H_{11}NO_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}N$ als eine farblose Flüssigkeit von 1,0092 spec. Gew. bei 20° über.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 451. — (2) Wurtz beobachtete für diese den Siedepunkt 137°.

— Bei der Mischung von Ameisensäurehydrat (1) tritt unter lebhafter Kohlensäureentwicklung so heftige Einwirkung ein, dafs sie durch Eintauchen des Gefäfses in Eiswasser gemäfsigt werden mufs; wird nach beendigter Kohlensäureentwicklung die Mischung in eine Glasröhre eingeschmolzen auf 100° erhitzt und die Röhre nachher geöffnet, so entweicht noch etwas Kohlensäure; bei Destillation der, noch unzersetztes cyans. Aethyloxyd enthaltenden Flüssigkeit geht bei 198 bis 200° *Aethylformiamid* $C_6H_7NO_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}N$ als eine farblose, neutrale, angenehm riechende, bei 199° siedende Flüssigkeit von 0,967 spec. Gew. bei + 2° über, welche sich nach allen Verhältnissen in Wasser und in Alkohol auflöst und beim Kochen mit Kali zu Ameisensäure und Aethylamin zersetzt wird.

Aetherarten der Cyansäure und der Cyanursäure.

Der Rückstand von der Rectification des cyans. Aethyloxyds (S. 564) gesteht gewöhnlich beim Erkalten zu einer Krystallmasse, welche *cyanurs. Aethyloxyd* 3 C_4H_5O, $C_6N_3O_3$ ist (2). Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man dieses rein. Es bildet grofse farblose Prismen, schmilzt bei 95°, siedet bei 253°; es ist vollkommen neutral. In Alkohol, namentlich in concentrirtem, löst es sich leicht, aus dieser Lösung wird es durch Wasser in der Kälte krystallinisch niedergeschlagen. Auch in siedendem Wasser löst es sich etwas. Durch Kochen mit Aetzkali oder durch die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat wird es zu Kohlensäure und Aethylamin zersetzt, durch wässeriges Ammoniak auch beim Erhitzen nicht verändert.

(1) Dieses war durch Zersetzung von ameisens. Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff und Rectificiren des Products über ameisens. Bleioxyd erhalten und zeigte den Siedepunkt 100°. — (2) Bei der Destillation des ätherschwefels. Kalis mit cyans. Kali scheinen sich aufser dem cyanurs. Aethyloxyd noch andere feste Zersetzungsproducte zu bilden, doch in zu geringer Menge, als dafs ihre genauere Untersuchung möglich war.

Aetherarten der Cyansäure und der Cyanursäure. *Cyans. Methyloxyd* wird erhalten durch Destillation einer Mischung von 2 Th. methylätherschwefels. Kali mit 1 Th. cyans. Kali; man mufs sehr gut abkühlen, und das methylätherschwefels. Kali mufs gut krystallisirt und sorgfältig entwässert sein. In der Vorlage condensirt sich, neben Krystallen von cyanurs. Methyloxyd, das cyans. Methyloxyd als eine leichtbewegliche Flüssigkeit, die durch Rectification gereinigt wird. Das cyans. Methyloxyd C_2H_3O, C_2NO kocht bei ungefähr 40°; seine Dämpfe sind im höchsten Grade reizend und erstickend. Es zeigt ähnliche Zersetzungsverhältnisse, wie das cyans. Aethyloxyd. In Glasröhren eingeschmolzen verwandelt es sich im Verlauf einiger Wochen, manchmal einiger Stunden, in Krystalle von cyanurs. Methyloxyd.

Die wie eben angegeben sich bildenden Krystalle von *cyanurs. Methyloxyd* werden durch Waschen mit etwas kaltem Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem verdünntem Alkohol gereinigt. Das reine cyanurs. Methyloxyd 3 C_2H_3O, $C_6N_3O_3$ bildet undurchsichtige Prismen, schmilzt bei 175 bis 176°, siedet bei 274°, löst sich in Alkohol, nicht in kaltem, aber etwas in siedendem Wasser. Mit Kalihydrat erhitzt zersetzt es sich zu Kohlensäure und Methylamin.

Butylalkohol. A. Wurtz (1) hat seine Untersuchungen über den Butylalkohol, deren wir nach vorläufigen Mittheilungen schon früher (2) erwähnten, vollständiger veröffentlicht. — Das bei der Rectification des Weingeists, welcher aus Runkelrüben-Melasse gewonnen wird, zurückbleibende Fuselöl enthält den Butylalkohol in sehr ungleichen Mengen, manchmal gar Nichts von demselben. Die Bildung des Butylalkohols $C_8H_{10}O_2$ aus Krümelzucker, für sich oder gleich-

(1) Ann. ch. phys. [3] XLII, 129; Ann. Ch. Pharm. XCIII, 107; J. pr. Chem. LXIV, 282. Vorläufige Angaben, zur Ergänzung der früheren, Compt. rend. XXXIX, 335; Instit. 1854, 323; J. pr. Chem. LXIII, 68; Pharm. Centr. 1854, 727. — (2) Jahresber. f. 1852, 603.

zeitig mit der Bildung von Weingeist und Amylalkohol, Butylalkohol. denkt sich Wurtz vor sich gehend gemäfs den Gleichungen :



$$C_{24}H_{24}O_{24} = 2\ C_8H_{10}O_2 + 8\ CO_2 + 4\ HO$$

$$2\ C_{24}H_{24}O_{24} = 2\ C_{10}H_{12}O_2 + C_8H_{10}O_2 + C_4H_6O_2 + 16\ CO_2 + 8\ HO$$

Propylalkohol war in diesem Fuselöl nicht aufzufinden. — Durch wiederholte fractionirte Destillation des Fuselöls und der einzelnen übergehenden Portionen trennte Wurtz das bei 105 bis 115° Ueberdestillirende von dem Uebrigen, liefs ersteres 48 Stunden lang mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali sieden, so dafs das Verdampfende verdichtet wurde und zurückflofs, destillirte dann den unreinen Butylalkohol von der Kalilösung ab, trennte ihn von dem zugleich übergegangenen Wasser, entwässerte ihn durch Zusammenbringen mit Aetzkalk und rectificirte ihn dann wiederholt, wobei stets das zwischen 108 und 110° Uebergehende für sich aufgefangen wurde. (Die Trennung des flüchtigeren von dem weniger flüchtigen Theil wird bei diesen Rectificationen beschleunigt, wenn man den Dampf aus dem als Destillationsapparat dienenden Kolben erst durch eine senkrecht aufgesteckte, mit 2 Kugeln und einem Thermometer versehene Röhre und dann erst durch den Kühlapparat streichen läfst; an den Flächen der Kugeln verdichtet sich das weniger Flüchtige und fliefst zurück.) Zur vollständigeren Reinigung verwandelte Wurtz den Butylalkohol in Jodbutyl, das bei 121° siedet und sich durch fractionirte Destillation leicht von beigemischtem Jodäthyl (Siedepunkt 73°) und Jodamyl (146°) trennen läfst, stellte dann aus dem reinen Jodbutyl essigs. Butyloxyd und aus letzterem durch anhaltendes Sieden mit concentrirter Kalilösung, unter Verdichten und Zurückleiten des Verdampfenden, reinen Butylalkohol dar, welcher abgegossen und über Aetzbaryt rectificirt wurde.

Der so gereinigte *Butylalkohol* ist eine farblose Flüssigkeit, dünnflüssiger als Amylalkohol, dem letzteren ähnlich aber weniger durchdringend und weinartiger riechend,

Butylalkohol. bei 109° siedend, vom spec. Gewicht 0,8032 bei 18°,5; er dreht nicht die Polarisationsebene des Lichtes. Seine Zusammensetzung ist $C_8H_{10}O_2$; seine Dampfdichte wurde = 2,589 gefunden, sie berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume = 2,565. Er ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Er löst sich bei 18° in dem 10,5fachen Gewicht Wasser und wird aus dieser Lösung auf Zusatz leicht löslicher Salze wieder ausgeschieden; er löst Chlorcalcium und bildet mit ihm eine krystallisirbare Verbindung. Mit Kalium bildet er unter Wasserstoffentwicklung eine Verbindung $C_8H_9KO_2$; auf Natron-Kalk bei 250° getröpfelt entwickelt er Wasserstoff unter Bildung von butters. Salz.

Schwefelsäure wirkt heftig, unter Wärmeentwicklung und Färbung, auf Butylalkohol ein. Bei der Mischung beider Substanzen bildet sich schweflige Säure und eine ölförmige Schichte, die hauptsächlich aus mit dem Buten C_8H_8 polymeren Kohlenwasserstoffen besteht. Bei rascher Mischung des Butylalkohols mit überschüssiger Schwefelsäure entwickelt sich unter starker Erhitzung etwas Gas, das neben schwefliger Säure und Kohlensäure hauptsächlich Buten-Gas enthält. Bei allmäliger Mischung des Butylalkohols mit einem gleichen Volum Schwefelsäure unter Abkühlung entsteht Butylätherschwefelsäure.

Der Butylalkohol löst frisch geschmolzenes Chlorzink und bildet damit eine syrupdicke Flüssigkeit. Bei der Erhitzung desselben mit überschüssigem Chlorzink entwickelt sich zuerst Buten-Gas C_8H_8, welchem sich später Butylwasserstoff C_8H_{10} beimengt; bei dem Durchleiten der entweichenden Gase durch eine auf 0° abgekühlte Röhre (in welcher Kohlenwasserstoffe condensirt werden) und dann durch eine mittelst einer Kältemischung abgekühlte Röhre verdichtet sich in letzterer eine farblose Flüssigkeit, die aus der Kältemischung herausgenommen rasch (unter Steigen des Siedepunktes bis zu + 8°) zu einem Gemenge etwa gleicher Volume Buten-Gas und Butylwasserstoff-Gas wird.

Die weniger flüchtigen, bei 100 bis über 300° siedenden Kohlenwasserstoffe ergaben eine durch $C_{24}H_{22}$ oder $C_{40}H_{38}$ ausdrückbare Zusammensetzung. Das Buten C_8H_8 entsteht aus dem Butylalkohol $C_8H_{10}O_2$ durch Austreten von 2 HO; der Butylwasserstoff und die weniger flüchtigen Kohlenwasserstoffe aus dem Buten vielleicht nach den Gleichungen $4\,C_8H_8 = C_8H_{10} + C_{24}H_{22}$; $6\,C_8H_8 = C_8H_{10} + C_{40}H_{38}$. Butylalkohol.

Das in dem Butylalkohol enthaltene Radical *Butyl* erhielt Wurtz durch mehrtägiges Erhitzen von Jodbutyl mit Kalium in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade. Das Kalium wird allmälig zu Jodkalium; bei dem Oeffnen der Röhren entweicht Buten-Gas C_8H_8, bei gelinder Erwärmung der Dampf von Butylwasserstoff C_8H_{10} (welcher mittelst einer Kältemischung verdichtet werden kann), und der Siedepunkt steigt dann rasch auf 100°. Von 105° an geht Butyl C_8H_9 oder $C_{16}H_{18}$ über; es ist eine farblose ölartige Flüssigkeit, schwach riechend, specifisch leichter als Wasser (1).

Chlorbutyl C_8H_9Cl bildet sich bei der, mit Heftigkeit und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich gehenden Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Butylalkohol. In einem Kolben mit langem, gut abzukühlendem Halse setzt man dem Phosphorsuperchlorid den Butylalkohol allmälig zu; ersteres wird zuerst zu Phosphoroxychlorid (man kann auch von vornherein Phosphoroxychlorid anwenden, in welchem Falle die Einwirkung weniger heftig ist). Nach 24 Stunden destillirt man den Inhalt des Kolbens; das unter 100° Uebergehende wird mit Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalciums entwässert und rectificirt, wo das gegen 70° Uebergehende Chlorbutyl ist. Dieses ist specifisch leichter als Wasser, ätherartig und an Chlor erinnernd riechend; es wird durch Kalium mit Heftigkeit zersetzt. Es bildet sich auch

(1) Es ist identisch mit der von Kolbe (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 559; f. 1849, 337) als *Valyl* beschriebenen Verbindung.

Butylalkohol. bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Butylalkohol; wird mit Chlorwasserstoff gesättigter Butylalkohol in eine Glasröhre eingeschmolzen im Wasserbade erhitzt, so bildet sich viel Chlorbutyl, welches durch Waschen des Products mit Wasser und Aufsammeln des bei der Rectification zwischen 70 und 75° Uebergehenden isolirt werden kann. — *Brombutyl* C_8H_9Br wird erhalten durch Zusatz einiger Tropfen Brom zu Butylalkohol, Eintragen von etwas Phosphor in die gehörig abgekühlte Flüssigkeit, und Wiederholen des Zusatzes von Brom und des Entfärbens der Flüssigkeit mittelst Phosphor, bis sich Dämpfe von Bromwasserstoff reichlich entwickeln und eine der des Butylalkohols mindestens gleiche Menge Brom zugesetzt ist, Destilliren bei gelinder, 100° nicht übersteigender Wärme, wobei die übergehenden Dämpfe von Bromwasserstoff in vorgeschlagenem Wasser sich lösen, während das Brombutyl sich unter dem Wasser ansammelt. Es wird mit Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalciums getrocknet und rectificirt. Das reine Brombutyl siedet bei 89°, riecht dem Chlorbutyl ähnlich, hat das spec. Gew. 1,274 bei 16°, die Dampfdichte 4,720 (für eine Condensation auf 4 Volume berechnet sich 4,749). Es wird durch Kalium in der Kälte nur langsam, beim Erhitzen aber mit Heftigkeit zersetzt (in einer zugeschmolzenen Röhre trat die Einwirkung gleich nach dem Schmelzen des Kaliums ein, und unter reichlicher Gasbildung, wohl von Buten C_8H_8 und Butylwasserstoff C_8H_{10}, explodirte die Röhre). Ammoniak wirkt in der Kälte auf Brombutyl nur langsam ein; es bildet sich wahrscheinlich dabei Butylamin. — *Jodbutyl* C_8H_9J erhält man durch Zusatz von 1,5 Th. Jod zu 1 Th. kalt zu haltenden Butylalkohols, allmäliges Eintragen von etwa 0,15 Phosphor, späteres Erwärmen der Mischung (zuletzt bis zum Kochen), deren Farbe dann heller und braungelb wird, während sich Jodwasserstoffsäure nebst etwas Jodbutyl verflüchtigt. Diese Dämpfe fängt man in vorgeschlagenem kaltem Wasser auf, wascht später mit dieser Flüssigkeit und dann mit reinem

Wasser den erkalteten Rückstand im Destillationsgefäfs, entwässert ihn mittelst Chlorcalciums, behandelt ihn zur Befreiung von etwas unverändertem Butylalkohol in der Wärme mit gepulvertem Jodphosphor (1), bis dieser beim Erkalten auskrystallisirt, destillirt dann die Flüssigkeit, wascht das Destillat mit Wasser, entwässert es mittelst Chlorcalciums und rectificirt es, wobei man das bei 118 bis 122° Uebergehende aufsammelt. Das Jodbutyl ist frisch bereitet eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die sich aber am Lichte bald bräunt; es siedet bei 121° (aus einem Gemisch von Wasser und Jodbutyl geht letzteres vorzugsweise zuerst bei 88 bis 89° über), hat das spec. Gew. 1,604 bei 19° und die Dampfdichte 6,217 (für eine Condensation auf 4 Volume berechnet sich 6,343). Es läfst sich nur schwierig entzünden und brennt dann unter Entwicklung von Joddämpfen. Durch wässerige Kalilösung wird es auch beim Kochen nur schwierig angegriffen, durch alkoholische Kalilösung zu Jodkalium und Butylalkohol zersetzt. Durch Silbersalze wird das Jodbutyl leicht zersetzt; mit einer weingeistigen Lösung von salpeters. Silberoxyd bildet es sogleich Jodsilber; auch auf trockene Silbersalze wirkt es ein, und dieses Verhalten gestattet die Darstellung mehrerer anderer Aetherarten aus dem Jodbutyl. Butylalkohol.

Butyläther C_8H_9O oder $C_{16}H_{18}O_2$ bildet sich bei Einwirkung von Jodbutyl auf die aus Butylalkohol und Kalium entstehende Verbindung $C_8H_9KO_2$, liefs sich aber von dem überschüssigen Butylalkohol, welcher einen sehr nahe liegenden Siedepunkt besitzt, nicht durch fractionirte Destillation

(1) Wurtz empfiehlt, diesen zu bereiten durch Zusatz von 8 bis 10 Th. Jod zu 1 Th. Phosphor in einem verschliefsbaren Glasgefäfs, wo heftige Einwirkung eintritt und die entstehende Verbindung schmilzt; man erhitzt kurze Zeit, bis die an den Wänden des Glases haftende Schichte schön dunkelroth durchscheinend ist, und trennt die flüssige Verbindung von dem festen (amorph gewordenen) Phosphor; die Verbindung erstarrt krystallinisch.

Butylalkohol. trennen. Sättigt man Butylalkohol in der Wärme mit Kalium und behandelt die noch heifse Flüssigkeit mit Jodbutyl, so bilden sich unter lebhafter Einwirkung Butylalkohol und Buten C_8H_8 ($C_8H_9J + C_8H_9KO_2 = C_8H_{10}O_2 + C_8H_8 + KJ$). Jodbutyl wird durch trockenes Silberoxyd bei 100° unter Bildung von Jodsilber und Butyläther zersetzt, neben welchem aber auch kleine Mengen Buten, Butylalkohol, Wasser und kohlens. Butyloxyd entstehen (die Bildung der beiden letzteren Körper erklärt Wurtz durch die oxydirende Einwirkung des überschüssigen Silberoxyds; die Bildung des Butylalkohols nach einer der Gleichungen $C_8H_9J + AgO + HO = C_8H_{10}O_2 + AgJ$ oder $2\ C_8H_9J + 2\ AgO = C_8H_{10}O_2 + C_8H_8 + 2\ AgJ$). — *Aethylbutyläther* $C_{12}H_{14}O_2$ wurde dargestellt durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Verbindung $C_8H_9KO_2$ in der Kälte und Destilliren der Mischung nach eintägigem Stehen, wo zuerst überschüssiges Jodäthyl, dann Aethylbutyläther, dann (über 95°) überschüssiger Butylalkohol übergingen. Durch Rectification wurde der Aethylbutyläther als eine bei 78 bis 80° übergehende, angenehm riechende Flüssigkeit von 0,7507 spec. Gew. erhalten.

Kohlens. Butyloxyd $C_9H_9O_3$ oder $C_{18}H_{18}O_6$ wurde dargestellt durch zweitägiges Erhitzen gleicher Theile kohlens. Silberoxyd und Jodbutyl in zugeschmolzenen Gefäfsen im Wasserbad; nach Oeffnen der erkalteten Gefäfse entwich etwas Kohlensäure und Buten-Gas, und bei der Destillation des Rückstands ging über 180° das kohlens. Butyloxyd über. Durch nochmalige Rectification gereinigt ist es eine farblose Flüssigkeit, specifisch leichter als Wasser, von angenehmem, an den des kohlens. Aethyloxyds erinnerndem Geruch; es siedet bei 190°; durch wässeriges Ammoniak wird es zu Butylalkohol und Butylurethan. — *Salpeters. Butyloxyd* C_8H_9O, NO_5 wurde dargestellt durch Mischen von vorher geschmolzenem salpeters. Silberoxyd mit etwas gleichfalls geschmolzenem Harnstoff und Zusatz von einer zur Zersetzung des Silbersalzes nicht ganz zureichenden

Menge von Jodbutyl, wo sogleich Einwirkung eintrat, und das salpeters. Butyloxyd theilweise durch die bei der Reaction freiwerdende Wärme, der Rest bei 140 bis 150° überdestillirt wurde. Das durch Waschen des Destillats mit schwach alkalischem Wasser und Entwässern mittelst Chlorcalciums gereinigte Destillat ist eine farblose Flüssigkeit, specifisch schwerer als Wasser, erst süfs, dann stechend und aromatisch schmeckend; es siedet gegen 130°; es brennt mit blasser Flamme, sein Dampf detonirt nicht. Durch Schwefelwasserstoff wird es nicht verändert, durch weingeistiges Kali zu Butylalkohol und salpeters. Kali. — *Schwefels. Butyloxyd* bildet sich durch Einwirkung von Jodbutyl auf schwefels. Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, wird aber schon durch die hierbei entwickelte Wärme, und auch beim Abkühlen des Gefäfses nach kurzer Zeit, zersetzt. — Zur Darstellung von *essigs. Butyloxyd* $C_{12}H_{12}O_4$ wurde essigs. Silberoxyd mit einer fast äquivalenten Menge Jodbutyl in ein Glasgefäfs eingeschmolzen während einiger Stunden im Wasserbade erhitzt, und das gebildete essigs. Butyloxyd von dem Jodsilber abdestillirt. Das mit verdünnter Lösung von kohlens. Natron gewaschene, mittelst Chlorcalciums entwässerte und rectificirte essigs. Butyloxyd ist eine farblose, angenehm riechende, bei 114° kochende Flüssigkeit von 0,8845 spec. Gew. bei 16° und 4,073 Dampfdichte (für eine Condensation auf 4 Volume berechnet sich 4,017); es giebt bei längerem Kochen mit Aetzkalilösung Essigsäure und Butylalkohol. Wurtz bereitete diese Aetherart auch durch Destillation äquivalenter Mengen butylätherschwefels. Kalis und frisch geschmolzenen essigs. Kalis. In ähnlicher Weise stellte er *ameisens. Butyloxyd* dar, eine angenehm riechende, gegen 100° siedende Flüssigkeit. Butylalkohol.

Die *Butylätherschwefelsäure* läfst sich aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure abscheiden, wurde indessen im freien Zustand nicht genauer untersucht. Das Barytsalz derselben erhält man durch allmäliges Zufügen concentrirter Schwefelsäure zu einem gleichen Volum Butylalkohol, Ver-

dünnen der Mischung nach 24 Stunden mit dem 10fachen Volum Wasser, Sättigen mit kohlens. Baryt und Eindampfen des Filtrats; das Barytsalz krystallisirt in weifsen, fettig anzufühlenden grofsen rhombischen Blättern C_8H_9O, BaO, 2 SO_3 + 2 HO, die leicht löslich in Wasser sind, und bei 100° und im leeren Raum 2 HO verlieren. Zur Darstellung des Kalisalzes wurde die Mischung von Schwefelsäure und Butylalkohol mit dem 2fachen Volum Wasser verdünnt, mit festem kohlens. Kali versetzt, im Wasserbad abgedampft und der Rückstand mit siedendem Alkohol ausgezogen; aus dem Filtrat krystallisirte das Kalisalz in breiten perlmutterglänzenden Blättern C_8H_9O, KO, 2 SO_3; es löst sich leicht in Wasser, wenig in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Alkohol; bei Destillation seiner wässerigen Lösung bilden sich schwefels. Kali und Butylalkohol. Das Kalksalz, in entsprechender Weise dargestellt, wurde in kleinen perlmutterglänzenden Krystallen (mikroscopischen sechsseitigen Blättchen) C_8H_9O, CaO, 2 SO_3 erhalten; es ist leicht löslich in Wasser.

Amylalkohol. Nach S. W. Johnson (1) bildet Amylalkohol mit Chlorcalcium eine, nicht näher untersuchte, krystallinische Verbindung, die durch Wasser zersetzt wird.

Amyläthersäuren. Breunlin (2) hat die Amyläthersäuren einiger mehrbasischen organischen Säuren untersucht.

Zur Bildung von *Amylätherweinsäure* (3) wurden 150 Th. fein zerriebene krystallisirte Weinsäure mit 88 Th. Amylalkohol mehrere Tage lang bei etwa 130° digerirt, wo sich die Weinsäure allmälig auflöste, der Geruch des Amylalkohols verschwand und eine syrupartige gelbliche Flüssigkeit entstand, die bei langsamem Erkalten zu warzenförmigen schmierigen Krystallen erstarrte. Diese waren

(1) J. pr. Chem. LXII, 264. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCI, 314; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 835; J. pr. Chem. LXIV, 44. — (3) Balard's Resultate bezüglich derselben vgl. Ann. ch. phys. [3] XII, 309; Berzelius' Jahresber. XXV, 781.

fast geruchlos, von bitterem Geschmack, bei geringem Erwärmen schmelzend; sie lösten sich leicht in Alkohol, schwerer (unter Zurücklassung einer geringen Menge Weinsäure) in Aether und nur schwierig in wenig Wasser (Zusatz von mehr Wasser fällte aus dieser Lösung die Verbindung in öligen Tropfen). Die stark saure wässerige Lösung wurde mit kohlens. Baryt in der Wärme gesättigt, der sich über die Flüssigkeit lagernde zähe Schaum nach dem Auswaschen mit Wasser mittelst heifsen Alkohols ausgezogen, und aus dieser alkoholischen Lösung (die nicht zum Krystallisiren zu bringen war) durch Wasser ein Barytsalz in weifsen amorphen, bei 100° harzartig zusammenschmelzenden Flocken erhalten, dessen Barytgehalt (nach dem Trocknen bei 100°) der Formel $C_{10}H_{11}O, BaO, C_8H_4O_{10}$ entsprach. Aus der von dem zähen Schaum getrennten wässerigen Flüssigkeit krystallisirten nach dem Concentriren farblose perlmutterglänzende Blättchen, die nach dem Trocknen in gelinder Wärme matt und fettglänzend wurden und die Zusammensetzung $C_{10}H_{11}O, BaO, C_8H_4O_{10} + 2 HO$ ergaben; bei 100° wird dieses Salz zersetzt. Das amorphe Barytsalz war nicht in das krystallinische umzuwandeln. Durch Zersetzung einer wässerigen Lösung des Barytsalzes mittelst kohlens. Kalis wurde das Kalisalz in wässeriger Lösung erhalten; es bildet eine weifse Krystallmasse $C_{10}H_{11}O, KO, C_8H_4O_{10} + 2 HO$, bei 100° wird es fettglänzend und wasserfrei. Aus der concentrirten Lösung des in entsprechender Weise erhaltenen Natronsalzes scheiden sich erst bei längerem Stehen im leeren Raum über Schwefelsäure warzenförmige weiche Krystalle, im leeren Raum getrocknet $C_{10}H_{11}O, NaO, C_8H_4O_{10}$, aus, welche sich bei 100° zersetzen. Durch Zersetzen des wasserfreien amorphen Barytsalzes in alkoholischer Lösung mittelst verdünnter Schwefelsäure, Neutralisiren der Lösung mit kohlens. Kalk unter allmäligem Zusatz von Wasser, und Verdunsten des Filtrats im Wasserbade und dann über Schwefelsäure wurde das Kalksalz als eine krümliche Salz-

Amyläthersäuren.

Amyläthersäuren. masse, bei 100° getrocknet $C_{10}H_{11}O$, CaO, $C_8H_4O_{10}$ erhalten. Wird eine heifse concentrirte Lösung des Kalisalzes mit salpeters. Silberoxyd versetzt, so scheiden sich beim Erkalten diamantglänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln des Silbersalzes $C_{10}H_{11}O$, AgO, $C_8H_4O_{10}$ ab. In einer Lösung des Kalisalzes bringt essigs. Bleioxyd einen voluminösen weifsen Niederschlag hervor, welcher ein basisches Salz oder ein Gemenge mehrer Salze zu sein scheint. Die übrigen amylätherweins. Salze sind in Wasser löslich; sie werden meistens beim Kochen der wässerigen Lösung nicht zersetzt, wohl aber beim Erhitzen auf 100°.

Die *Amyläthercitronsäure* wurde in ähnlicher Weise, wie die vorhergehende Aethersäure erhalten. Bei längerem Digeriren von 210 Th. krystallisirter Citronsäure mit 88 Th. Amylalkohol (also gleicher Aequivalente) bei etwa 120° löste sich die erstere auf, und bei langsamem Erkalten krystallisirte die syrupdicke Flüssigkeit in kleinen weifsen, weichen und schmierigen Warzen, die sich in Wasser, Alkohol und Aether nach jedem Verhältnisse lösten, bei gelindem Erwärmen schmolzen und bei stärkerem Erhitzen Amylalkohol und die Zersetzungsproducte der Citronsäure gaben. Aus der stark sauer reagirenden wässerigen Lösung der Amyläthercitronsäure wurde durch Neutralisiren mit kohlens. Kalk in der Wärme das Kalksalz dargestellt; es ist schwer löslich; die heifs gesättigte wässerige Lösung gesteht bei dem Erkalten zu einer weifsen blätterigen Krystallmasse, nach dem Umkrystallisiren, Auspressen und Trocknen (ein Gehalt an Krystallwasser entweicht schon im leeren Raum, schneller bei 100°) $C_{10}H_{11}O$, CaO, HO, $C_{12}H_5O_{11}$. Durch Zersetzung des Kalksalzes mittelst kohlens. Kalis wurde das Kalisalz erhalten; es ist leicht löslich und krystallisirt aus der syrupdicken Lösung selbst bei längerem Stehen nicht; im Laufe einiger Tage aber, wenn die Lösung mit dem 2fachen Volum Alkohol gemischt ist, scheiden sich büschelförmig vereinigte farblose Nadeln ab, die beim Trocknen ihr Krystallwasser ver-

lieren und dann $C_{10}H_{11}O$, KO, HO, $C_{12}H_5O_{11}$ sind. Das ebenso erhaltene Natronsalz krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in sternförmig vereinigten atlasglänzenden Nadeln, nach dem Trocknen $C_{10}H_{11}O$, NaO, HO, $C_{12}H_5O_{11}$. Das in entsprechender Weise dargestellte Ammoniaksalz krystallisirt aus der verdünnten alkoholischen Lösung in langen, in Wasser leicht löslichen, in wasserfreiem Alkohol unlöslichen Nadeln, deren Ammoniakgehalt der Formel $C_{10}H_{11}O$, 2 NH_4O, $C_{12}H_5O_{11}$ entsprach. Aus der wässerigen Lösung des Kalksalzes fällt essigs. Bleioxyd einen voluminösen weifsen Niederschlag, wahrscheinlich ein basisches Salz. Die anderen Metalloxydsalze der Amyläthercitronsäure sind löslich in Wasser; das Silberoxydsalz krystallisirt nicht so leicht, wie das der Amylätherweinsäure. — Auch beim Digeriren von 2 Aeq. Amylalkohol (176 Th.) mit 1 Aeq. (210 Th.) Citronsäure entstand nur die im Vorstehenden beschriebene Amyläthercitronsäure. — Amyläthercitronsäure löst sich in wasserfreiem Weingeist beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in der Wärme allmälig auf; wird nach der Sättigung mit Chlorwasserstoff der überschüssige Alkohol und die Salzsäure verdampft, der zurückbleibende Syrup mit Wasser und kohlens. Natron gewaschen und in Aether gelöst, so hinterläfst die (mittelst Thierkohle entfärbte) ätherische Lösung beim Verdunsten eine farblose, etwas sauer reagirende, sehr bitter schmeckende dicke Flüssigkeit, über Schwefelsäure getrocknet $C_{10}H_{11}O$, C_4H_5O, HO, $C_{12}H_5O_{11}$. Amyläthersäuren.

Zur Darstellung von *Amylätheräpfelsäure* wurden äquivalente Mengen Amylalkohol und Aepfelsäure längere Zeit bei etwa 120° digerirt, wo die letztere sich allmälig auflöste und der Geruch nach Amylalkohol verschwand; der in der Wärme dickflüssige Syrup gestand bei dem Erkalten zu einer weifsen krystallinischen Masse, die weich und schmierig war, und sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht löste. Nach der Neutralisation einer verdünnten wässerigen Lösung der Amylätheräpfelsäure mit kohlens.

Caprylalkohol. Flüssigkeit von 0,723 spec. Gew. bei 17°; es siedet ohne Zersetzung bei 125° bei 760^{mm} Barometerstand; seine Dampfdichte ist 3,86, einer Condensation des Dampfs auf 4 Volume entsprechend. — Bei Einwirkung gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure entstehen, je nach der Dauer derselben, Caprylätherschwefelsäure, oder ein Gemische von Caprylen und dem schwefels. Aether, oder ein mit dem Caprylen isomerer Kohlenwasserstoff von 0,814 spec. Gew., welcher bei 250° zu sieden beginnt und dann unter raschem Steigen des Siedepunkts unerträglich, an Schweifs erinnernd, riecht. — Die *Caprylätherschwefelsäure*, aus dem Barytsalz durch verdünnte Schwefelsäure oder aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, ist nach dem Verdunsten der Lösung im leeren Raume eine farblose, syrupartige, in Wasser und in Weingeist leicht lösliche Flüssigkeit, die beim Erhitzen sich schwärzt und zersetzt und bei dem Kochen der Lösung wieder Caprylalkohol giebt. Das Barytsalz (zwischen Fliefspapier getrocknet $C_{16}H_{17}O$, BaO, 2 SO_3 + 3 HO) ist weifs, von perlmutterartigem fettigem Ansehen, bitter und hintennach süfs schmeckend, leicht löslich in Wasser und in Weingeist, aus welcher letzteren Lösung es sich manchmal in nadelförmigen Krystallen abscheidet; es zersetzt sich gegen 100° und schon bei allzulangem Verweilen im luftleeren Raume. Das Kalisalz, $C_{16}H_{17}O$, KO, 2 SO_3 + HO, ist weifs, perlmutterglänzend, leicht in Wasser und in Weingeist löslich, verändert sich nicht an der Luft, zersetzt sich über 100°, zeigt beim Erhitzen beginnendes Schmelzen und brennt ohne Verkohlung mit leuchtender Flamme. — *Essigs. Capryloxyd* $C_{16}H_{17}O$, $C_4H_3O_3$ ist eine angenehm riechende, in Wasser unlösliche, gegen 190° siedende Flüssigkeit. — *Chlorcapryl* $C_{16}H_{17}Cl$ ist eine nach Orangen riechende, in Wasser unlösliche, in Alkohol wenig lösliche (die Lösung fällt die Silbersalze nicht), mit rufsender grüngesäumter Flamme brennende, fast constant bei 175° siedende Flüssigkeit. Aehnliche Eigenschaften hat das *Jodcapryl*. — Bei Einwir-

kung von Natrium auf das Chlorcapryl in der Kälte erhalte man *Capryl* $C_{16}H_{17}$ oder $C_{32}H_{34}$, in der Hitze Caprylen $C_{16}H_{16}$ (1). Caprylalkohol.

Später theilte Bouis (2) mit, bei Einwirkung von Natrium auf Chlorcapryl in der Kälte entstehe eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{16}H_{17}$, welche man aber auch als eine Mischung von Caprylen $C_{16}H_{16}$ und Caprylwasserstoff $C_{16}H_{18}$ betrachten könne. Bei dem Erhitzen des Natriums mit Chlorcapryl färbe sich ersteres unter starkem Anschwellen violett; die Färbung verschwinde in höherer Temperatur unter Wasserstoffentwicklung und Uebergang der festen Masse in Chlornatrium; dabei bilde sich Caprylen $C_{16}H_{16}$. Die blaue Verbindung entstehe auch bei Einwirkung von Natrium auf Caprylen, das mit etwas Chlorcapryl oder mit Chlor behandeltem Caprylen versetzt ist, oder bei Zutritt von trockenem Chlorgas zu Caprylen, das in Berührung mit Natrium erhitzt wird. Sie lasse sich im leeren Raum bei 130° ohne Zersetzung trocknen, zeige manchmal der Luft dargeboten Entzündung (vielleicht in Folge einer Beimischung von Natrium), entwickele in Berührung mit Wasser Wasserstoff und bilde Chlornatrium und Caprylen. Nach Bouis ist diese Verbindung $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{15}\\Na\end{matrix}\right\}$ ClNa. Mit Chloramyl und Chlorcetyl wurden ähnliche Verbindungen.

(1) Auch W. S. Squire (Ch. Soc. Qu. J. VII, 108; Ann. Ch. Pharm. XCII, 400; J. pr. Chem. LXIV, 244) stellte den *Caprylalkohol* und das *Jodcapryl* dar. Bei Destillation der Kaliseife des Ricinusöls mit Kalihydrat (½ von dem Gewicht des verseiften Oels) ging der erstere unter Wasserstoffentwicklung als ein aromatisch riechendes, nach dem Rectificiren bei 179° kochendes Oel über; seine Menge betrug etwa ⅕ des angewendeten Ricinusöls. Durch Einwirkung von Phosphor auf eine Lösung von Jod in dem gleichen Gewichte Caprylalkohol erhielt Squire das Jodcapryl als eine ölige Flüssigkeit, welche bei 193° ins Sieden kommt, sich aber dabei zersetzt und Jodwasserstoff und Kohlenwasserstoffe C_nH_n liefert. — (2) Compt. rend. XXXIX, 288; Instit. 1854, 280; Arch. ph. nat. XXVII, 153; Ann. Ch. Pharm. XCII, 398; Pharm. Centr. 1854, 715.

erhalten, aber nicht mit Steinöl, Benzol, Naphtalin und ähnlichen Kohlenwasserstoffen. Bouis glaubt, es existire eine ganze Klasse solcher Verbindungen C_mH_{m-1}, Me, MeCl oder C_mH_{m-x}, Me_x, Me, Cl, und entsprechender brom- und jodhaltiger Verbindungen.

Benzylalkohol. Cannizzaro (1) hat weitere Mittheilungen über den der Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$ entsprechenden Alkohol $C_{14}H_8O_2$ gemacht (2). Er schlägt für diese Verbindung die Bezeichnung Benzalkohol oder Benzäthyloxydhydrat vor; wir wählen die Benennung *Benzylalkohol*, und *Benzyl* für das darin enthaltene Radical $C_{14}H_7$ (3). Zum Zweck der Darstellung des Benzylalkohols löst man Bittermandelöl in einem gleichen Volum gewöhnlichen Weingeists, mischt diese Flüssigkeit mit 3 bis 4 Volumen einer etwa 3° B. zeigenden weingeistigen Lösung von Kali, wo die Mischung sich bald erwärmt und Kryställchen von benzoës. Kali sich reichlich ausscheiden; ist diese Ausscheidung beendigt, so setzt man hinreichend viel siedendes Wasser zu der Flüssigkeit, um das benzoës. Kali aufzulösen, erwärmt die Mischung in einer heifsen Kochsalzlösung, um den gröfseren Theil des Weingeists zu verjagen, setzt zu dem Rückstand Wasser, welches das benzoës. Kali (und etwas Benzylalkohol) auflöst, schüttelt die trübe Flüssigkeit mit Aether, trennt die ätherische Lösung des Benzylalkohols, verjagt daraus den Aether durch gelindes Erwärmen und rectificirt den braunen Rückstand. Die Bildung des Benzylalkohols aus dem Bittermandelöl erklärt sich nach der Gleichung $2\,C_{14}H_6O_2 + KO, HO = KO, C_{14}H_5O_3 + C_{14}H_8O_2$. Der Benzylalkohol ist eine farblose ölartige Flüssigkeit

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 252; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 577; J. pr. Chem. LXIII, 86. Ferner Ann. Ch. Pharm. XCII, 113; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 144; J. pr. Chem. LXIV, 161; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 349. Vollständiger in Matteucci u. Piria's Il nuovo Cimento I, 84. — (2) Die früheren Angaben vgl. Jahresber. f. 1853, 510. — (3) Gerhardt (Traité de chimie organique III, 568) nennt dasselbe *Toluenyl*.

von 1,059 spec. Gew., welche bei 204° ohne Zersetzung siedet; die Zusammensetzung ergab sich = $C_{14}H_8O_2$, die Dampfdichte = 3,85 und 3,84 (für eine Condensation auf 4 Volume berechnet sie sich = 3,74). Hinsichtlich der Einwirkung von Salpetersäure, von Chromsäure und von Chlorwasserstoff auf den Benzylalkohol haben wir schon im vorigen Jahresber., S. 510, Cannizzaro's Resultate mitgetheilt; ebenso bezüglich des essigs. Benzyloxyds. Benzoës. Benzyloxyd $C_{28}H_{12}O_4$ wird durch Destillation äquivalenter Mengen Chlorbenzoyl und Benzylalkohol, oder durch Destillation von Benzylalkohol mit wasserfreier Benzoësäure erhalten; es krystallisirt aus dem erkalteten Destillat in weifsen nadelförmigen, manchmal rhomboëdrischen Krystallen, die über 20° zu einem farblosen Oel schmelzen, welches bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig bleibt; es siedet bei 345° (1). — Der Benzylalkohol giebt bei Einwirkung von Kali (z. B. mit concentrirter weingeistiger Kalilösung gemischt und destillirt nach Verflüchtigung des Weingeists) benzoës. Kali und Toluol $C_{14}H_8$, dessen Siedepunkt Cannizzaro bei 114° fand ($3\ C_{14}H_8O_2 + KO, HO = KO, C_{14}H_5O_3 + 2\ C_{14}H_8 + 4\ HO$). — Fluorsilicium wirkt auf den Benzylalkohol nicht ein. Bei Einwirkung von Fluorboron auf den Benzylalkohol findet Wärmeentwicklung, Bildung von Borsäure, flufss. Borsäure und einer harzartigen Substanz statt. Letztere ist nach dem Waschen mit alkalischem Wasser, dann mit reinem Wasser, mit Alkohol und mit Aether, Trocknen bei 170°, Lösen in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, Wiederabscheiden durch Verdunsten des Lösungsmittels und Schmelzen eine amorphe durchscheinende bernsteingelbe Substanz, welche sich in Wasser gar nicht, in Alkohol kaum, in Aether sehr wenig, in Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Chloroform sehr leicht löst, beim Erhitzen

Benzylalkohol.

(1) Nach brieflicher Mittheilung in List's Fortsetzung von L. Gmelin's Handb. d. Chem. VI, 40.

Benzylalkohol.

schmilzt und dann sich zersetzt, und entsprechend der Formel $C_{28}H_{12}$ zusammengesetzt ist. Dieselbe Substanz scheint sich zu bilden beim Schütteln von Benzylalkohol mit gewöhnlicher Schwefelsäure, und beim Erhitzen desselben mit Chlorzink, wasserfreier Phosphorsäure oder geschmolzener Borsäure. Bei der Einwirkung der letzteren Substanz finden zwei gesonderte Phasen statt: bei 100 bis 120° die Bildung des Benzyläthers $C_{28}H_{14}O_2$, und bei höherer Temperatur der Uebergang des letzteren in den Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{12}$. Zur Darstellung des Benzyläthers erhitzt man den mit fein gepulverter wasserfreier Borsäure zu einem Taige angerührten Benzylalkohol in einem verschlossenen Kolben während einiger Stunden auf 120 bis 125°, wo die Mischung sich bräunt und erhärtet, zieht dann die Borsäure mit siedendem Wasser und einer Lösung von kohlens. Alkali aus, und destillirt das aufschwimmende grünlich-braune Oel; das unter 300° Uebergehende enthält noch unveränderten Benzylalkohol, zwischen 300 und 315° geht der Benzyläther über, und als Rückstand bleibt der Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{12}$, mit Benzyläther getränkt, der bei stärkerem Erhitzen zerlegt wird. Der Benzyläther, $C_{28}H_{14}O_2$, ist eine bei 310 bis 315° siedende farblose, unter gewissen Richtungen betrachtet bläulich-schillernde ölartige Flüssigkeit; er giebt mit Schwefelsäure und mit Phosphorsäure eine harzartige Substanz, wahrscheinlich $C_{28}H_{12}$. In einer verschlossenen Röhre einige Grade über 315 erhitzt, färbt sich der Benzyläther bernsteingelb, und enthält alsdann etwas von der harzartigen Substanz, Bittermandelöl und ein leichtes Oel, wahrscheinlich Toluol.

Cuminalkohol.

Kraut (1) hat in derselben Weise, wie Cannizzaro den Benzylalkohol aus dem Bittermandelöl, den Cuminalkohol $C_{20}H_{14}O_2$ aus dem mit dem Bittermandelöl homo-

(1) Ann. Ch. Pharm. XCII, 66; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 159; Pharm. Centr. 1855, 107; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 347.

logen Cuminol $C_{20}H_{12}O_2$ dargestellt. Zur vollständigen Trennung der im Römisch-Kümmelöl vorhandenen Bestandtheile, des Cymols und des Cuminols, benutzte er die von Bertagnini (1) entdeckte Eigenschaft des letzteren, mit zweifach-schwefligs. Natron eine krystallinische Verbindung einzugehen. Aus dem käuflichen Oel wurde durch Destillation bis zu 200° das Cymol nebst etwas Cuminol ausgetrieben, der Rückstand mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligs. Natron geschüttelt, die entstandene krystallinische Verbindung ausgepreſst, und aus ihr durch Destillation mit Wasser unter Zusatz von kohlens. Natron das Cuminol rein erhalten. Aus dem abdestillirten Cymol wurde das Cuminol durch Schütteln mit so verdünnten Lösungen von zweifach-schwefligs. Natron, daſs die entstehende Verbindung gelöst blieb, entfernt. — Das Cuminol erwärmt sich bei dem Mischen mit dem mehrfachen Volum einer concentrirten weingeistigen Kalilösung; bei einstündigem Sieden der Mischung in einem Apparat, wo das Verdampfende condensirt wird und zurückflieſst, wird das Cuminol zersetzt, unter Bildung von cumins. Kali, Cuminalkohol und Cymol (welches letztere ein secundäres Zersetzungsproduct, durch die Einwirkung des Kalis auf den Cuminalkohol, ist). Bei der Destillation der durch Wasser abgeschiedenen öligen Schichte mit Wasser gehen der Cuminalkohol und das Cymol über; sie wurden von dem mit übergegangenen Wasser abgehoben, zur Befreiung von etwa noch vorhandenem Cuminol mit zweifach-schwefligs. Natron geschüttelt, dann entwässert und durch fractionirte Destillation getrennt. Der so erhaltene Cuminalkohol, $C_{20}H_{14}O_2$, ist eine farblose, schwach aber angenehm aromatisch riechende, brennend gewürzhaft schmeckende, bei 243° ohne Zersetzung siedende und selbst bei längerer Berührung mit der Luft nicht sauer werdende Flüssigkeit. Er ist unlös-

Cuminalkohol.

(1) Jahresber. f. 1852, 619.

Cuminalkohol. lich in Wasser, in jedem Verhältnifs löslich in Alkohol und Aether. Mit Kalium erwärmt bildet er unter Wasserstoffentwicklung eine feste körnige Masse, die mit Wasser zu Kali und Cuminalkohol zersetzt wird. Durch starke Salpetersäure wird er zu Cuminsäure, durch concentrirte Schwefelsäure (ohne Bildung einer gepaarten Schwefelsäure) zu einer harzartigen, in der Kälte spröden, in siedendem Wasser halbflüssig werdenden Masse. Durch Erwärmen des Cuminalkohols oder der von ihm mit Kalium gebildeten Verbindung mit Chlorbenzoyl wurde der Benzoësäureäther des Cuminalkohols als eine butterartige, undeutlich krystallinische Masse erhalten, die nicht unzersetzt destillirbar war, durch Kalilauge schon in der Kälte zerlegt wurde und beim Waschen mit Wasser dieses stets aufs Neue säuerte. Bei anhaltendem Sieden mit weingeistiger Kalilösung bildet der Cuminalkohol cumins. Kali und Cymol ($3\ C_{20}H_{14}O_2 + KO,\ HO = KO,\ C_{20}H_{11}O_3 + 2\ C_{20}H_{14} + 4\ HO$); Cymol bildet sich auch bei Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Cuminalkohol oder Cuminol bei verhältnifsmäfsig niedrigerer Temperatur.

Flüchtige Oele; Kohlenwasserstoffe; Harze. Zeller (1) hat seine Untersuchungen über die ätherischen Oele fortgesetzt und beschlossen. Bei dem grofsen Umfang dieser Mittheilungen müssen wir auf die Originalabhandlungen hinweisen.

W. Knop (2) hat vorläufige Mittheilungen über das Bromiren von flüchtigen Oelen und von Fetten, durch die Einwirkung von Bromsäure und Bromwasserstoffsäure, ge-

(1) N. Jahrb. Pharm. I, 17. 81. 145. 225. 305; II, 1. 64. 137. 201. 281. 345; III, 1 (die Resultate bezüglich der Ausbeute an ätherischen Oelen aus Pflanzen im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 189. 204); vgl. Jahresber. f. 1849, 432; f. 1851, 517; f. 1852, 615. — (2) Pharm. Centr. 1854, 321. 403. 498.

macht. Wir werden, wenn die Untersuchungen zu bestimmteren Resultaten geführt haben, auf dieselben zurückkommen.

Nach Kuberth (1) giebt das aus Terpentinöl allmälig sich ausscheidende Harz bei der Destillation mit concentrirter Schwefelsäure ein gelbliches, durch Rectification farblos zu erhaltendes aber allmälig sich wieder bräunendes Oel von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_5$. Aus dem Rückstand schied sich ein schwarzes Harz ab, dessen in Weingeist löslicher Theil in weifsen Krystallen von der Zusammensetzung $C_{20}H_{15}O_2$ erhalten wurde. Er hat noch einige andere Versuche mit dem Harz aus Terpentinöl angestellt, welche indefs zu keinen bestimmteren Resultaten führten. Terpentinöl.

A. Overbeck (2) hat, bei einer Wiederholung von Williams' Versuchen über die Unterscheidung der mit dem Terpentinöl isomeren Oele (3), gefunden, dafs auch das Rosmarinöl die durch Schwefelblei bewirkte Färbung zerstört.

Ueber die Darstellung des Bittermandelöls und namentlich seine Reinigung von Blausäure haben G. Whipple (4) und Groves (5) Mittheilungen gemacht. Bittermandelöl.

A. Strecker (6) hat den Hauptbestandtheil des Zimmtöls, den Cinnamylwasserstoff $C_{18}H_8O_2$, künstlich dargestellt. Er hatte schon früher (7) gezeigt, dafs das Styron $C_{18}H_{10}O_2$ als der Alkohol der Zimmtsäure $C_{18}H_8O_4$ zu betrachten ist, und Wolff (8) hatte das erstere in die letztere umgewandelt. Strecker fand nun, dafs das Styron, wenn Platinschwarz damit befeuchtet und das Gemenge der Einwirkung Zimmtöl.

(1) Pharm. Centr. 1854, 553. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXIX, 138; Pharm. Centr. 1854, 669. — (3) Jahresber. f. 1853, 522. — (4) Pharm. J. Trans. XIII, 597. — (5) Daselbst, 599. — (6) Das Labor. d. Univ. Christiania (1854), S. 66; Ann. Ch. Pharm. XCIII, 370; im Ausz. Compt. rend. XXXIX, 61; J. pr. Chem. LXII, 448; Pharm. Centr. 1854, 672; Phil. Mag. [4] VIII, 238. — (7) Jahresber. f. 1849, 454; f. 1850, 516. — (8) Jahresber. f. 1850, 517.

der Luft ausgesetzt wird, sich in das Aldehyd der Zimmtsäure, den Cinnamylwasserstoff $C_{18}H_8O_2$ umwandelt, welches Product man von dem unveränderten Styron leicht dadurch trennen kann, dafs man es in die krystallinische Verbindung mit saurem schwefligs. Kali (1) überführt, diese mit Aether wascht und mittelst verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Cassiaöl.

Rochleder und R. Schwarz (2) nehmen für das schon früher (3) untersuchte Stearopten des Cassiaöls jetzt die Formel $C_{56}H_{29}O_{10}$ an; es zerfällt nach ihnen bei Einwirkung einer siedenden Lösung von zweifach-schwefligs. Natron, in welcher es sich löst, in *Benzhydrolsäure* $C_{42}H_{21}O_9$, welche bei dem Erkalten in krystallinischen Flocken sich ausscheidet, und in *Benzhydrol* $C_{14}H_8O$. Die Benzhydrolsäure bildet nach dem Auflösen in Kalkwasser und Fällen des Filtrats durch eine Säure weifse, in kaltem Wasser schwer lösliche Flocken, lufttrocken $C_{42}H_{22}O_{10}$, im leeren Raume getrocknet $C_{42}H_{21}O_9$. Aus der Verbindung des Benzhydrols mit zweifach-schwefligs. Natron wird durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Kochen mit Wasser ein ölförmiger Körper ausgeschieden, der krystallinisch erstarrt, und welchen Rochleder und Schwarz als verschiedentlich höher oxydirtes Benzhydrol betrachten.

Wurmsamenöl.

Völckel (4) hat im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen (5) des Wurmsamenöls den Kohlenwasserstoff untersucht, welcher durch wiederholte Destillation dieses Oels über wasserfreie Phosphorsäure erhalten wird und den er als *Cynen* bezeichnet. Bei dieser Destillation wird ein grofser Theil des Wurmsamenöls theils verharzt, theils in ein dickflüssiges, schwer flüchtiges Oel umgeändert. Völckel behandelte letzteres mit concentrirter Schwefelsäure,

(1) Jahresber. f. 1852, 618. — (2) Wien. Acad. Ber. XII, 192; J. pr. Chem. LXIII, 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 701. — (3) Jahresber. f. 1850, 509. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 358; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 128. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1853, 512.

welche das dickflüssige Oel verändert und auflöst; das auf der Schwefelsäure sich ansammelnde Cynen wurde abgenommen, mit Wasser gewaschen und destillirt, über Chlorcalcium entwässert und rectificirt, wo es bei 160° zu kochen begann, gröfstentheils aber bei 173 bis 175° überdestillirte. Das bei den letzteren Temperaturen Uebergegangene ergab die Zusammensetzung $C_{12}H_9$ und entsteht demnach aus dem Wurmsamenöl $C_{12}H_{10}O$ durch Austreten der Elemente von 1 HO; es ist eine farblose, dünnflüssige, eigenthümlich und dem Wurmsamenöl ähnlich riechende, schwach und hintennach etwas brennend schmeckende Flüssigkeit von 0,825 spec. Gew. bei 16°; es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether; es brennt mit stark leuchtender, rufsender Flamme; es verändert sich nicht an der Luft; es wird von concentrirter Schwefelsäure nicht verändert, von rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer gepaarten Schwefelsäure aufgelöst; es wird von verdünnter Salpetersäure selbst beim Kochen nicht angegriffen, mit concentrirter Salpetersäure erfolgt erst bei dem Kochen heftige Einwirkung, und Wasser scheidet dann ein schweres gelbes Oel ab. Wurmsamenöl.

Auch H. Hirzel (1) hat, mit sehr abweichenden Resultaten, das Wurmsamenöl untersucht. Aus dem durch Destillation des Wurmsamens mit Wasser dargestellten gelben klaren, stark riechenden, bei 175 bis 180° siedenden Oel von 0,946 spec. Gew. bei 11° erhielt er durch Rectification ein farbloses, bei 175° siedendes Oel, welchem er die Zusammensetzung $C_{22}H_{19}O_2$ beilegt. Das durch Destillation des Wurmsamens mit Kalkmilch dargestellte hellere Oel, von 174 bis 177° Siedepunkt und 0,945 spec. Gew. bei 8°, erhielt er durch Rectification gleichfalls farblos, und er legt diesem Präparat die Zusammensetzung $C_{21}H_{18}O_2$ bei. Beide Oele seien Gemenge verschiedener Körper, hauptsächlich eines als *Cinaeben* bezeichneten Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_8$

(1) Zeitschr. Pharm. 1854, S. 17. 65. 180.

und eines als *Cinaebencampher* bezeichneten Körpers $C_{10}H_{8}O$; aufserdem enthalten sie auch Propionsäure oder eine Verbindung derselben mit Propyloxyd. Bei der Destillation des durch Destillation mit Wasser dargestellten Wurmsamenöls mit wasserfreier Phosphorsäure gehe zuerst Propionsäure, dann Cinaeben über, und bei der Phosphorsäure bleibe ein dickes, als *Cinaephen* bezeichnetes Oel $C_{20}H_{16}$. Das *Cinaeben* $C_{10}H_{8}$, eine wasserhelle, bei 172° siedende Flüssigkeit von 0,878 spec. Gew., absorbire Chlorwasserstoff unter Bildung einer rothen, auch in der Kälte keine Krystalle absetzenden Flüssigkeit; durch Salpetersäure werde es in der Wärme zersetzt, vorzugsweise unter Bildung von Toluylsäure $C_{16}H_{8}O_{4}$ und Nitrotoluylsäure. Bei dem Erhitzen des Wurmsamenöls mit Kalihydrat gehe ein farbloses Oel von 175° Siedepunkt und 0,932 spec. Gew. bei 16° über, von der Zusammensetzung $C_{35}H_{30}O_{3}$, welches jedoch kein ganz einfaches Product sei, sondern wohl aus Cinaeben, Cinaebencampher und noch anderen Körpern bestehe.

Thymianöl. Lallemand (1) hat Untersuchungen angestellt über die Einwirkung oxydirender Agentien auf den als *Thymol* (2) bezeichneten festen Bestandtheil des Thymianöls; es bilde sich hier ein dem Chinon analoger Körper, welchen er als *Thymoïl* bezeichnet. Zur Darstellung desselben mischt man das Thymol mit überschüssiger Schwefelsäure und bringt die mit dem 5- bis 6fachen Volum Wasser verdünnte Flüssigkeit in einer Retorte zu überschüssigem Manganhyperoxyd; es tritt starke Wärmeentwicklung ein, und bei der Destillation gehen neben Wasser mit etwas Ameisensäure orangegelbe Oeltröpfchen über, welche alsbald erstarren. Diese erstarrte Substanz ist das Thymoïl; dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol oder bes-

(1) Compt. rend. XXXVIII, 1022; Instit. 1854, 211; J. pr. Chem. LXII, 295; Pharm. Centr. 1854, 513. Bericht von Bussy über Lallemand's Untersuchungen Compt. rend. XXXIX, 723. — (2) Jahresber. f. 1853, 517.

ser aus einer Mischung von Alkohol und Aether gereinigt. Thymianöl.
Es riecht sehr stark und aromatisch, ist sehr wenig löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether (in der Lösung in letzterem verändere es sich mit der Zeit); es krystallisirt in orangegelben vierseitigen Blättern, schmilzt bei 48° zu dunkelgelber Flüssigkeit, stöfst bei 100° reichliche Dämpfe aus, sublimirt bei stärkerem Erhitzen bei 235° sehr reichlich, während ein Theil sich zersetzt und einen dunkelrothen öligen Rückstand bildet, welcher zu einer violetten Masse erstarrt. Rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure lösen es in der Kälte, und Wasser scheidet es dann wieder unverändert ab; bei längerer Einwirkung der Säuren oder in der Hitze tritt Veränderung ein. Chlor wirkt langsam und nur in der Wärme darauf ein, und es bilden sich chlorhaltige Substitutionsproducte. Ammoniak und die Alkalien in wässeriger Lösung lösen es allmälig unter schwarzrother Färbung. Wässerige schweflige Säure färbt es zuerst dunkelviolett und verwandelt es im Verlauf einiger Tage in eine weifse, in heifsem Wasser etwas lösliche, in Alkohol und in Aether leicht lösliche Substanz, welche bei dem Abkühlen der verdünnten alkoholischen Lösung in kleinen farblosen vierseitigen Prismen krystallisirt und von Lallemand als dem farblosen Hydrochinon entsprechend betrachtet wird; er nennt dieselbe *Thymoïlol*. Es wirkt auf das Thymoïl in ähnlicher Weise ein, wie das farblose Hydrochinon auf das Chinon; werden Lösungen gleicher Gewichte Thymoïl und Thymoïlol in siedendem Alkohol gemischt, so tritt sogleich dunkelrothe Färbung ein und bei dem Erkalten scheiden sich prismatische Krystalle von *Thymeïd* aus, die im durchgelassenen Lichte violette Farbe, im reflectirten Lichte metallglänzende Bronzefarbe zeigen. Auch die verdünnte Ameisensäure, welche bei der Darstellung des Thymoïls mit diesem übergeht, könne auf dasselbe unter Bildung von Thymoïlol und Thymeïd einwirken. Das farblose Thymoïlol giebt bei Einwirkung oxydirender Agentien (Eisen-

chlorid, verdünnte Salpetersäure, Chlorwasser) das violette Thymeïd und Thymoïl. — Lallemand legt den hier genannten Verbindungen folgende Formeln bei (das Nähere seiner Untersuchungen ist noch nicht bekannt geworden), die mit denen des Chinons und der von ihm sich ableitenden Substanzen zusammengestellt sind; er betrachtet je zwei in einer Reihe stehende Verbindungen als homolog, und macht darauf aufmerksam, daſs sich die Existenz von intermediären Verbindungen voraussehen lasse :

Thymoïl	$C_{24}H_{16}O_4$	Chinon	$C_{12}H_4O_4$
Thymeïd	$C_{24}H_{17}O_4$	Grünes Hydrochinon	$C_{12}H_5O_4$
Thymoïlol	$C_{24}H_{18}O_4$	Farbloses „	$C_{12}H_6O_4$

Origanumöl. Nach Rochleder (1) trennt sich das Origanumöl beim Erwärmen mit einer concentrirten Lösung des zweifach-schwefligs. Ammoniaks oder Natrons in einen flüssigen Theil, welcher zur Klasse der Camphene gehört, und in eine feste weiſse Masse, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, ohne Gehalt an schwefligs. Salz, besteht.

Oel von Chenopodium ambrosioïdes. H. Becker (2) hat das flüchtige Oel von *Chenopodium ambrosioïdes L.* dargestellt; aus 3 Pfund des getrockneten Krautes wurden 3 Drachmen, dann aus 10 Pfund getrockneten Krautes 1½ Unzen blaſs-grüngelbes, gewürzhaft und kühlend schmeckendes flüchtiges Oel erhalten. Nach den Versuchen von H. Hirzel (3) giebt es nach dem Entwässern mittelst Chlorcalciums bei der Rectification ein farbloses, bei 179 bis 181° siedendes Destillat von 0,902 spec. Gew.

Oel von Pulegium micranthum. Buttlerow (4) hat das aus *Pulegium micranthum Claus*, einer in den südlichen Steppen Ruſslands wachsenden Pflanze, gewonnene flüchtige Oel untersucht. Es war gelblich, dünnflüssig, an Pfeffermünzöl erinnernd riechend und schmeckend. Bei — 17° veränderte es sich nicht; an

(1) Wien. Acad. Ber. XIII, 169; J. pr. Chem. LXIV, 29; Pharm. Centr. 1854, 723. — (2) Zeitschr. Pharm. 1854, 8. — (3) Daselbst. — (4) Petersb. Acad. Bull. XII, 241.

der Luft nahm es Sauerstoff auf und wurde es dickflüssiger und bräunlich gelb; es begann bei 202° zu sieden, aber der Siedepunkt stieg rasch bis 227°, wo fast Alles überging und nur ein geringer harzähnlicher Rückstand blieb. Das rectificirte Oel war fast farblos, leicht löslich in Weingeist, Aether und Oelen, von 0,932 spec. Gew. bei 17°; es ergab eine der Formel $C_{20}H_{16}O_2$ entsprechende Zusammensetzung, wonach es mit dem Campher isomer wäre. Es absorbirt Sauerstoff, ohne Kohlensäure zu bilden, und wird dabei specifisch schwerer. Es absorbirt salzs. Gas unter brauner Färbung, bildet aber damit keine krystallinische Verbindung. Durch zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure und durch rauchende Salpetersäure wird es zersetzt; es entsteht dabei hauptsächlich Essigsäure, neben geringen Mengen anderer Säuren $C_nH_nO_4$. Bei dem Kochen des Oels mit concentrirter Kalilösung bildet sich ein braunes Harz und es geht verändertes Oel und (nach Zusatz einer Säure?) eine saure Flüssigkeit über, welche eine Säure $C_nH_nO_4$ enthält. Bei dem Zutröpfeln des Oels zu schmelzendem Kali tritt Bräunung der Masse ein, Bildung eines Harzes und von Säuren $C_nH_nO_4$, namentlich von Essigsäure und Valeriansäure. Bei der Destillation des Oels mit Chlorkalk und Wasser bildet sich Chloroform. — Buttlerow glaubt, dafs bei der Oxydation des Oels auch Säuren $C_nH_nO_4$ von höherem Atomgewicht, als Essigsäure, gebildet, aber durch weitere Oxydation in diese verwandelt werden; bei wiederholter Einwirkung von Schwefelsäure und zweifach-chroms. Kali auf Buttersäure habe er in der That Essigsäure erhalten (1). Oel von Pulegium micranthum.

Gorup-Besanez (2) hat das von *Osmitopsis asteriscoïdes*, einer südafricanischen Pflanze, gewonnene ätherische Oel von Osmitopsis asteriscoïdes.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 506 f.; über die Oxydation der Buttersäure auch Jahresber. f. 1850, 377. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 214; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 299; J. pr. Chem. LXI, 513.

Oel von Osmitopsis asteriscoïdes.

Oel untersucht. Dasselbe war dünnflüssig, gelb, durchdringend und unangenehm an Campher und Cajeputöl erinnernd riechend, brennend schmeckend, neutral, von 0,931 spec. Gew. bei 16°, in Wasser fast unlöslich, in Aether und Alkohol nach allen Verhältnissen löslich; Jod löste sich darin ohne Explosion, concentrirte Schwefelsäure bewirkte braune Färbung, Salpetersäure erst in der Wärme Einwirkung und Verdickung des Oels; es bewirkte mit ammoniakalischer Silberlösung erst nach längerem Kochen theilweise Reduction des Silbers und gab mit sauren schwefligs. Alkalien keine krystallinische Verbindung. Es begann bei 176° zu sieden, das Meiste ging bei 178° über, und der Siedepunkt stieg zuletzt bis 208°, bei welcher Temperatur eine geringe Menge einer krystallinischen Substanz sublimirte und wenig von einer dunkelgefärbten harzartigen Substanz zurückblieb. Das zwischen 178 und 188° Uebergegangene, von 0,921 spec. Gew., ergab die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_2$, wonach es mit dem Borneocampher und dem Cajeputöl isomer ist. Die Darstellung eines Kohlenwasserstoffs durch Destillation des Oels mit weingeistiger Kalilösung gelang nicht.

Oel von Ptychotis Ajowan.

Stenhouse (1) hat das Stearopten aus dem Oel von *Ptychotis Ajowan*, einer ostindischen Pflanze, untersucht. Nach W. H. Miller's Bestimmung krystallisirt dasselbe monoklinometrisch, mit den Flächen $0P . \infty P . +P . -P$; $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = 98°50′, $0 P : \infty P$ = 81°25′; die Krystalle sind vollkommen spaltbar parallel ∞P. Das Stearopten ist schwerer als Wasser, eigenthümlich und stark, an Thymian- und Majoranöl erinnernd riechend; es schmilzt bei 42° und kann in einem Kohlensäurestrom überdestillirt werden. Es ergab die Zusammensetzung $C_{44}H_{34}O_{10}$. Es verhält sich neutral; beim Kochen mit starken Säuren oder Alkalien wird es zersetzt.

(1) Pharm. J. Trans. XIV, 272; Ann. Ch. Pharm. XCIII, 269; Pharm. Centr. 1855, 83.

Bei dem Einleiten von Chlorgas in das geschmolzene Stearopten wird ersteres unter Wärmeentwicklung absorbirt, und es entsteht ein in gelben Nadeln krystallisirendes, in Alkohol und in Aether schwerer als das ursprüngliche Stearopten lösliches Substitutionsproduct $C_{44}H_{26}Cl_8O_{10}$, welches bei allzu langer Einwirkung des Chlors zersetzt und zu einem unkrystallisirbaren Harze wird. Brom wirkt auf das Stearopten rasch ein, aber die sich bildende Verbindung ist nicht krystallisirbar. Bei dem Digeriren des Stearoptens mit Salpetersäure färbt es sich zuerst grün und wird es dann zu einer gelben harzartigen Substanz; bei lange fortgesetzter Einwirkung bilden sich farblose, von Oxalsäure verschiedene Krystalle. Salzsäure wirkt auf das Stearopten nicht ein. Durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure wird dasselbe zersetzt.

Senföl.

Will (1) hat einige Verbindungen des *Senföl-Schwefelwasserstoffs* untersucht. Er hatte die Existenz einer Verbindung von Senföl mit Schwefelwasserstoff, $C_8H_5NS_2$, H_2S_2, schon früher (2) nachgewiesen; L. Gmelin (3) hatte diese Verbindung als Schwefelsenfsäure bezeichnet, Gerhardt (4) dieselbe als Sulfocarbaminsäure betrachtet, in welcher 1 Aeq. Wasserstoff durch Allyl C_6H_5 ersetzt ist. Nach der von Will aufgestellten Formel wäre diese Verbindung Schwefelcyanallyl, verbunden mit Schwefelwasserstoff $\left.\begin{matrix}C_2N\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$; er hatte sie früher durch Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Senföl erhalten, wo sie neben Kohlensäure und einem ölartigen Körper $C_{14}H_{14}N_2S_2O_2$ entsteht, und wo aus der stark mit Wasser verdünnten Flüssigkeit nach Abscheidung des ölartigen Körpers und Neutralisation mit Essigsäure durch essigs. Bleioxyd das citrongelbe, leicht

(1) Ann. Ch. Pharm. XCII, 59; Chem. Gaz. 1855, 117; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 167; Pharm. Centr. 1855, 50; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 344. — (2) Ann. Ch. Pharm. LII, 30. — (3) Handb. d. Chem., 4. Aufl., V, 207. — (4) Traité de Chimie org. II, 403.

Senföl.

veränderliche Bleisalz $\left.\begin{matrix}C_2N\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2 + \left.\begin{matrix}H\\Pb\end{matrix}\right\}S_2 = C_8H_6NS_4Pb$ gefällt wird. Er fand jetzt, dafs sich die ganze Menge des Senföls leicht in solche Verbindungen überführen läfst, wenn man dasselbe direct mit Auflösungen von Schwefelwasserstoff-Schwefelmetallen in Alkohol zusammenbringt. Senföl-Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium bildet sich beim Zutröpfeln von Senföl zu einer gesättigten und farblosen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium in starkem Alkohol; der Geruch des ersteren verschwindet, die Flüssigkeit erhitzt sich stark und alsbald erstarrt sie zu einem Brei von farblosen Blättchen des Salzes $C_8H_6NS_4(NH_4)$ (nach dem Trocknen im leeren Raum), welches sich, wie auch die folgenden Verbindungen, beim Aufbewahren zersetzt. Aus einer alkoholischen oder auch wässerigen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium krystallisirt nach Zusatz von Senföl, bis der Geruch des letzteren nicht mehr verschwindet, und langsamem Verdunsten im leeren Raum die Kaliumverbindung $C_8H_6NS_4K$ in grofsen farblosen rhombischen Tafeln (bei rascherem Verdampfen bilden sich nadelförmige Krystalle), die an der Luft undurchsichtig und gelb werden und dann beim Behandeln mit Wasser eine zähe schwefelgelbe Masse hinterlassen; bei dem Erhitzen der wässerigen Lösung des frisch bereiteten Salzes tritt der Geruch nach Senföl nicht auf, wohl aber sogleich, unter Ausscheidung von Schwefelsilber, bei Zusatz von salpeters. Silberoxyd; das trockene Salz entwickelt beim Erhitzen Senföl. Aus einer mit Senföl vermischten weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium scheidet sich bei geringem Ueberschufs des letzteren und gelindem Verdunsten ein weifses körniges Salz $C_8H_5NS_2 + 2$ KS ab, welches beim Erhitzen ohne Aenderung der Farbe Senföl entwickelt; aus der von diesem Salz getrennten Flüssigkeit scheiden sich beim Stehen im leeren Raum über Schwefelsäure schwach-gelbliche Nadeln eines sich ähnlich verhaltenden Salzes $C_8H_5NS_2 +$ KS ab. Senföl-Schwefelwasserstoff-

Schwefelnatrium scheidet sich nach dem Vermischen einer warmen weingeistigen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium mit Senföl, so lange der Geruch des letzteren noch verschwindet, in perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen ab, welche $C_8H_6NS_4Na + 6\ HO$ sind, beim Erhitzen schmelzen und dann reichlich Senföl entwickeln, und sich beim Aufbewahren zersetzen. Die entsprechende Baryumverbindung entsteht beim Erwärmen einer mit Schwefelwasserstoff übersättigten und mit etwas Weingeist versetzten Schwefelbaryum-Lösung mit Senföl, oder wenn man Barythydrat und Senföl in Wasser vertheilt, etwas Weingeist zusetzt und Schwefelwasserstoff einleitet; sie bildet leichtlösliche Krystallblättchen $C_8H_6NS_4Ba + 4\ HO$. Vermischt man gelbe Schwefelbaryumlösung, wie sie durch Behandlung des rohen Schwefelbaryums mit Wasser erhalten wird, in der Wärme mit Senföl, bis der Geruch des letzteren bleibend wird, und filtrirt, so scheiden sich beim Erkalten farblose oder gelbliche Blättchen einer Verbindung $C_8H_5NS_2 + 2\ BaS + 2\ HO$ (nach dem Trocknen durch Auspressen; der Wassergehalt scheint nicht constant zu sein) ab, welche nach Senföl riechen, an der Luft zu einem weifsen Pulver zerfallen, in der Wärme nicht schmelzen. Dieselbe Verbindung wird aus der wässerigen Lösung durch Weingeist ausgefällt (aus der Mutterlauge krystallisirt dann die vorhergehende Verbindung). Bei dem Uebersättigen einer Mischung von Kalkmilch mit Senföl und etwas Weingeist mit Schwefelwasserstoff verschwindet der Geruch des Senföls und es entsteht eine klare Lösung, welche nach dem Verdunsten im Wasserbade das Senföl-Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium als eine gelbliche durchsichtige Gallerte hinterläfst, die beim Trocknen sich unter Entwicklung von Senföl zersetzt. Senföl.

Das *Thiosinamin* krystallisirt nach Schabus (1) monoklinometrisch, mit den Flächen $0P . -P . +P\infty . (\frac{1}{2}P\infty)$.

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 167.

$\infty P \infty$, und mit dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 0,6693 : 0,5932 (Winkel der beiden ersteren Axen = 84°48′); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $-P : -P = 96°21′$, $(\frac{1}{2} P \infty) : (\frac{1}{2} P \infty) = 99°58′$; $0 P : -P = 116°51′$. Die Krystalle sind vollkommen spaltbar parallel $+ P \infty$ und parallel $0 P$.

Die nadelförmigen Krystalle des *Doppelsalzes von salzs. Thiosinäthylamin und Platinchlorid*, $C_{12}H_{12}N_2S_2$, HCl + $PtCl_2$ (1) fand Schabus (2) rhombisch; sie zeigen Combinationen der Flächen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty$, mit dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 2,7675 : 2,0317 (im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 107°26′$, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 140°16′$).

Benzol. Versuche von J. Spencer (3) über die Einwirkung von Chlorjod auf Benzol, welche mit der Absicht angestellt wurden, das im Benzol anzunehmende Phenyl in eine Jodverbindung überzuführen, ergaben kein bestimmtes Resultat. Chlorcyan schien auf Benzol weder in der Kälte noch in der Wärme einzuwirken.

Béchamp (4) fand, dafs bei Einwirkung von essigs. Eisenoxydul auf Nitrobenzol Anilin gebildet wird ($C_{12}H_5NO_4$ + 12 FeO + 2 HO = 6 Fe_2O_3 + $C_{12}H_7N$); schwefels., oxals. und salzs. Eisenoxydul wirken auf das Nitrobenzol nicht ein. Man bringt das Nitrobenzol und die Lösung des essigs. Eisenoxyduls (welche auf 1 Th. Nitrobenzol 3 Th. Eisen enthalte) in einen Kolben, auf welchen man zur Gewinnung von etwas übergehendem essigs. Anilin eine Destillationsröhre aufsetzt, erhitzt im Wasserbad, filtrirt dann den Inhalt des Kolbens (bei allzu taigiger Consistenz nach dem Anrühren mit Wasser), wascht den Filterrückstand

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 629 f. — (2) In der S. 16 angef. Schrift, 70. — (3) Chem. Soc. Qu. J. VII, 244 f.; J. pr. Chem. LXIV, 187 f. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLII, 186; Chem. Gaz. 1855, 81; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. XCII, 401. Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXIX, 26; Instit. 1854, 248; J. pr. Chem. LXII, 469; Pharm. Centr. 1854, 573.

mit heifsem Wasser aus, und destillirt die gesammte Flüssigkeit; mit den Wasserdämpfen geht das essigs. Anilin nebst der freien Essigsäure über. Das Destillat wird mit concentrirter Schwefelsäure (4 Th. auf je 10 Th. angewendeten Nitrobenzols) versetzt bis zur Austreibung der Essigsäure destillirt, wo schwefels. Anilin im Rückstand bleibt, das durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt oder zur Gewinnung des Anilins sofort mit Kali destillirt werden kann. — Bringt man in eine Retorte 1 Th. Nitrobenzol, 1½ Th. reine Eisenfeile und 1 Th. concentrirte Essigsäure, so beginnt schon ohne äufsere Erwärmung bald lebhafte Einwirkung ($C_{12}H_5NO_4 + 4 Fe + 2 HO = 2 Fe_2O_3 + C_{12}H_7N$); in der gut abzukühlenden Vorlage sammeln sich Anilin, essigs. Anilin und etwas unzersetztes Nitrobenzol. Der Inhalt der Vorlage wird in die erkaltete Retorte zurückgegeben und zur Trockne abdestillirt, und aus dem Destillat durch concentrirte Kalilauge wässeriges Anilin abgeschieden.

Cymol. Aus dem Cymol (S. 587), dessen Siedepunkt Kraut bei 171°,5 fand, stellte derselbe das *Dinitrocymol* dar (1). Cymol wurde allmälig zu einer Mischung von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. rauchender Salpetersäure getröpfelt, und die Mischung auf 50° erwärmt; die Flüssigkeit schied nach zweitägigem Stehen bei dem Verdünnen mit Wasser einen braunen, anfangs flüssigen, später krystallinisch werdenden Körper aus, ein Gemenge von Dinitrocymol und mehreren anderen nicht krystallisirbaren Substanzen. Aus der Lösung in siedendem Alkohol schieden sich die letzteren beim Erkalten ab; bei dem Verdunsten der davon getrennten Flüssigkeit krystallisirte das Dinitrocymol $C_{20}H_{12}(NO_4)_2$ in farblosen rhombischen Tafeln. Es schmilzt bei 54°, löst sich in Aether und in Alkohol (aus gesättigten Lösungen scheidet es sich ölförmig ab), nicht in Wasser; an der Luft erhitzt verpufft es unter Zurücklassung schwer verbrennlicher Kohle.

(1) In der S. 586 angef. Abhandl.

Steinkohlentheeröl.

Ritthausen (1) hat die Kohlenwasserstoffe des leichten Steinkohlentheeröls untersucht, und die Resultate von Mansfield (2) bestätigt gefunden, dafs darin Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{n-6} enthalten sind. Das Theeröl wurde, nach vorheriger Reinigung von flüchtigen Basen mittelst verdünnter Schwefelsäure, durch oft wiederholte fractionirte Destillation zerlegt. Die so erhaltenen einzelnen Flüssigkeiten von constantem Siedepunkt bräunten sich nach einiger Zeit; von den die Bräunung verursachenden Verunreinigungen wurden sie durch wiederholtes Schütteln und Destilliren mit trockenem Aetzkali (die unter 145° siedenden Flüssigkeiten färbten dabei das Kali dunkelbraun, die über 145° übergehenden violett bis schwarzblau) und nochmalige wiederholte Rectification befreit. Er erhielt so bei 80 bis 81° siedendes Benzol $C_{12}H_6$ (3), bei 110 bis 110°,5 siedendes Toluol $C_{14}H_8$, und bei 139 bis 140° siedendes Cumol $C_{18}H_{12}$; am reichlichsten schien das Toluol vorhanden zu sein, in geringerer Menge das Cumol, in noch geringerer das Benzol. Der Gehalt an Xylol $C_{16}H_{10}$ und Cymol $C_{20}H_{14}$ schien sehr unbedeutend zu sein. Ritthausen hat die Nitrosubstitutionsproducte von Benzol, Toluol und Cumol und einige andere Umwandlungsproducte dargestellt, ohne indefs dem bereits Bekannten etwas Neues hinzuzufügen.

Fritzsche (4) hat Mittheilungen gemacht über eine neue phosphorhaltige organische Säure, welche bei beschränktem Zutritt von Sauerstoff zu einer Lösung von Phosphor in Steinkohlenöl sich bildet. Wird eine warm bereitete Lösung von 1 Th. Phosphor in 90 bis 100 Th.

(1) J. pr. Chem. LXI, 74; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 349. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 711. — (3) Nach R. Böttger (Dingl. pol. J. CXXXII, 76; J. pr. Chem. LXII, 504) erhält man nicht unbedeutende Mengen Nitrobenzol, wenn man aus Steinkohlen oder aus Harz bereitetes Leuchtgas durch rauchende Salpetersäure strömen läfst. — (4) Petersb. Acad. Bull. XIII, 177; J. pr. Chem. LXIV, 205; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 89; Chem. Gaz. 1855, 109.

möglichst entwässertem Steinkohlenöl in flachen Glasschalen, die mit Glasplatten bedeckt sind, stehen gelassen, so bildet sich darin eine flockige Ausscheidung, die später zu einer durchsichtigen gelben halbflüssigen Masse wird. Diese Masse zieht Fritzsche mit Wasser aus, löst den Rückstand in starkem Weingeist, sättigt die filtrirte Lösung mit Ammoniakgas, filtrirt dann vom Ausgeschiedenen ab, destillirt aus dem Filtrat den Weingeist ab, löst den Rückstand in Wasser (nöthigenfalls unter Zusatz von Ammoniak), fällt die Lösung mit Salzsäure und befördert das Zusammenbacken der sich ausscheidenden harzartigen Substanz durch starkes Umrühren; die mit Wasser ausgewaschene Masse löst er in möglichst wenig Weingeist, fällt durch Wasser und trocknet die ausgeschiedene bräunliche terpentinartige Substanz bei 100°, bei welcher Temperatur sie dickflüssig ist, während sie nach dem Erkalten zu einem zähen klebrigen Harz wird. Diese phosphorhaltige Substanz verbindet sich mit Basen und treibt aus kohlens. Salzen die Kohlensäure aus; alle Salze sind unkrystallisirbar, und etwas Bestimmteres über ihre Zusammensetzung oder die der sie bildenden Säure wurde nicht erreicht. Da kein Kriterium für die Reinheit des von Fritzsche untersuchten Körpers vorliegt, begnügen wir uns hinsichtlich der von ihm mitgetheilten zahlreichen Versuche über das Verhalten desselben zu anderen Substanzen, auf die Abhandlung selbst zu verweisen. Steinkohlentheeröl.

Williamson (1) hat hinsichtlich einiger neuer Phenylverbindungen die Resultate von Versuchen mitgetheilt, welche Scrugham unter seiner Leitung angestellt hat. Bei der Bereitung von reinem Phenol (Phenylhydrat, Phe- Phenol.

(1) London R. Soc. Proceedings VII, 18; Phil. Mag. [4] VII, 370; Chem. Gaz. 1854, 193; Ann. Ch. Pharm. XCII, 316; J. pr. Chem. LXII, 365; Pharm. Centr. 1854, 506; Ann. ch. phys. [3] XLI, 491; Instit. 1854, 282. Mittheilung der Untersuchung von Scrugham Chem. Soc. Qu. J. VII, 237.

Phenol. nyloxydhydrat) aus dem Steinkohlentheer-Kreosot lassen sich die oft zu wiederholenden fractionirten Destillationen dadurch vermeiden, dafs man einige Krystalle von reinem Phenol eine Zeit lang mit Kreosot vom Siedepunkt 186 bis 188° in Berührung läfst, wo sich eine beträchtliche Menge Phenol in farblosen Nadeln abscheidet, welches nach der Trennung von der Flüssigkeit bei 184° destillirt und ein Sublimat von reinem Phenol giebt. — Bei Zusatz von Fünffach-Chlorphosphor zu Phenol tritt zuerst sehr heftige Einwirkung ein, Entwicklung von Salzsäure und Freiwerden von Wärme; bei späterem Zusatz neuer Mengen des Fünffach-Chlorphosphors tritt Einwirkung erst beim Erhitzen ein. Es bilden sich Phosphoroxychlorid und ein neutraler ölartiger Körper, welcher in kaltem wässerigem Kali unlöslich ist, beim Kochen mit Kali aber sich unter Zersetzung auflöst. Dieser ölartige Körper, welchen Laurent und Gerhardt (1) als Chlorhydrophenid oder Chlorphenyl bezeichneten, läfst sich durch Rectification zerlegen in bei 136° siedendes *Chlorphenyl* (eine farblose, leicht bewegliche, angenehm und an bittere Mandeln erinnernd riechende Flüssigkeit) und in erst über dem Bereich der Quecksilberthermometer siedendes *phosphors. Phenyl*; letzteres ist dickflüssiger, geruchlos, im durchgelassenen Lichte gelblich, im reflectirten Lichte schillernd, und erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer Masse farbloser Krystalle. Das phosphors. Phenyl giebt mit concentrirter Salpetersäure unter Wärmeentwicklung eine, beim Kochen salpetrige Dämpfe ausstofsende Lösung, aus welcher Wasser schwere gelbe ölartige Tropfen, welche später erstarren, von *nitrophosphors. Phenyl* niederschlägt; letzteres bildet mit Kali ein krystallisirbares Salz. Durch Kochen einer alkoholischen Lösung von phosphors. Phenyl mit essigs. Kali, Abdestilliren des Alkohols und stärkeres Erhitzen des Rückstands erhält

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 369.

Phenol.

man eine überdestillirende farblose ölartige Substanz von eigenthümlichem Geruch; diese ist *essigs. Phenyl*, siedet bei 190°, ist specifisch schwerer als Wasser, in welchem sie nur wenig löslich ist, und löst sich in kochender Kalilösung unter Zersetzung (1). Bei Einwirkung des phosphors. Phenyls auf Cyankalium entsteht *Cyanphenyl;* dieses wird durch siedende Kalilösung unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt. — Dreifach-Chlorphosphor scheint bei Destillation mit Phenol zuerst dem Fünffach-Chlorphosphor ähnlich zu wirken, aber das zuerst entstehende phosphorigs. Phenyl wird durch die Hitze zersetzt, und unter den Destillationsproducten findet sich Benzol (Phenylwasserstoff). — *Jodphenyl,* dessen Darstellung schwierig ist, weil der Phosphor sich nicht mit mehr als 3 Aeq. Jod verbinden läfst, siedet bei 190°. — Die Angaben von Laurent und Gerhardt über das *benzoës. Phenyl* (2) fand Scrugham bestätigt; letzterer stellte die Verbindung dar durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Phenyloxyd-Kali (Chlorphenyl und phosphors. Phenyl zeigten keine Einwirkung auf benzoës. Kali). Chlorcuminyl bildet mit Phenyloxyd-Kali unter heftiger Einwirkung cumins. Phenyl als eine dem benzoës. Phenyl ähnliche Verbindung. — Die Darstellung von *Phenyloxyd* im freien Zustand durch Erhitzen von Chlorphenyl mit Phenyloxyd-Natron ergab sich in sofern als wahrscheinlich, als die Entstehung des anderen hierbei zu erwartenden Zersetzungsproductes, des Chlornatriums, sich in der That nachweisen liefs. Doch hat Williamson über das Phenyloxyd selbst noch Nichts Genaueres mitgetheilt.

(1) Nach Cahours (in der S. 423 angef. Abhandl.) erhält man durch Einwirkung von Chloracetyl auf Phenol eine sehr beständige Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung flüchtig ist und bei Einwirkung von Kali in der Hitze Phenol und Essigsäure giebt ($C_{12}H_6O_2 + C_4H_3O_2Cl = ClH + C_{16}H_8O_4$); Chlorönanthyl, Chlorcapryl und Chlorpelargonyl wirken in ähnlicher Weise ein. — (2) Früher *Benzophenid* genannt; vgl. Jahresber. f. 1849, 368. Vgl. auch S. 412 dieses Jahresberichts.

Cresol o. Cresylhydrat.

Es ist wiederholt in Frage gestellt worden (1), ob das Kreosot wirklich immer im Wesentlichen Phenol sei. Williamson (2) hat die Resultate von Versuchen mitgetheilt, welche zur Aufklärung dieser Frage von Fairlie angestellt wurden. Aus den Portionen, welche bei der Destillation des Kreosots aus Steinkohlentheer bei einer höheren Temperatur, als der Siedepunkt des Phenols ist, übergingen, (namentlich aus dem bei der ersten Destillation des käuflichen Kreosots zwischen 200 und 220° Uebergehenden) liefs sich durch oft wiederholte fractionirte Destillation eine bei 203° siedende, farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{14}H_8O_2$ darstellen (3), welche von Williamson als *Cresylhydrat* bezeichnet wird (dem Phenol entsprechend könnte man es *Cresol* nennen). Dieses gleicht in den meisten Eigenschaften dem homologen Phenol (Phenylhydrat) $C_{12}H_6O_2$, ist aber fast unlöslich in wässerigem Ammoniak. Allmälig mit Schwefelsäure gemischt färbt es sich rosenroth, unter Bildung einer gepaarten Säure. — Die Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Cresylhydrat ist explosionsartig, und selbst verdünntere Salpetersäure giebt damit bei gewöhnlicher Temperatur nur eine braune theerige Masse; setzt man aber zu, in einer Kältemischung abgekühlter Salpetersäure tropfenweise und unter stetem Umrühren ebenso abgekühltes Cresylhydrat, so entsteht eine rothe Flüssigkeit, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Kali orangerothe kurze Krystallnadeln eines Salzes von der Zusammensetzung $KO, C_{14}H_4(NO_4)_3O$ giebt; letzteres ist leichter löslich in

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 527; f. 1853, 543. — (2) London R. Soc. Proceedings VII, 143; Phil. Mag. [4] VIII, 551; Chem. Gaz. 1854, 376; Ann. Ch. Pharm. XCII, 319; J. pr. Chem. LXIII, 294; Pharm. Centr. 1855, 48; Instit. 1855, 118. Mittheilung der Untersuchung von Fairlie Chem. Soc. Qu. J. VII, 232. — (3) Das Cresylhydrat ist isomer mit dem Anisol (Jahresber. f. 1849, 403) und dem Benzylalkohol (vgl. S. 584 dieses Berichts); es scheint identisch zu sein mit Städeler's Taurylsäure (Jahresber. f. 1850, 579).

Wasser, als das homologe pikrins. Kali. Dieselbe Säure, wie die im orangerothen Kalisalz enthaltene, wurde durch die Einwirkung von Salpetersäure auf eine harnstoffhaltige alkoholische Lösung des Cresylhydrats erhalten; aber bei einer Wiederholung des Versuchs in gröfserem Mafsstab wurde unter Wärmeentwicklung die ganze Substanz mit fast explosionsartiger Heftigkeit zersetzt. — Mit Fünffach-Chlorphosphor giebt das Cresylhydrat, in entsprechender Weise wie das Phenol (S. 604), Chlorcresyl und phosphors. Cresyl. Das phosphors. Cresyl bildet bei Einwirkung auf eine alkoholische Lösung von essigs. Kali eine eigenthümlich riechende ölartige Substanz, welche durch Kali zu essigs. Kali und Cresyloxyd-Kali zersetzt wird. Bei Destillation des phosphors. Cresyls mit Aethyloxyd-Kali bildet sich Cresyloxyd-Aethyloxyd. — Bei wiederholter Destillation des Cresylhydrats in Berührung mit Luft zeigte sich stets wiederholt Uebergang von etwas Wasser im Anfang der Destillation, Bildung eines theerigen Rückstands, und Erniedrigung des Siedepunkts. Als die Destillationen in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoffgas vorgenommen wurden, zeigten sich diese Zersetzungserscheinungen nicht, wohl aber war (bei gleichem Druck) der Siedepunkt stets etwa 2° niedriger, als bei dem Kochen in Berührung mit atmosphärischer Luft, und Williamson theilt mit, dafs er eine solche Erniedrigung des Siedepunkts beim Kochen in einer Wasserstoffatmosphäre auch bei dem Phenol und bei einigen anderen Flüssigkeiten wahrgenommen habe.

Cresol o. Cresylhydrat.

Nach Béchamp (1) bildet sich durch Einwirkung von essigs. (nicht von schwefels., oxals. oder salzs.) Eisenoxydul auf Nitronaphtalin Naphtalidin ($C_{20}H_7NO_4 + 12\ FeO + 2\ HO = 6\ Fe_2O_3 + C_{20}H_9N$). Man erwärmt Nitronaphtalin mit einer etwas concentrirten Lösung von essigs. Eisenoxydul (worin 2 Th. Eisen auf 1 Th. Nitronaphtalin)

Naphtalin.

(1) In der S. 600 angef. Abhandl.

in einem, zur Abhaltung der Luft mit einer fein ausgezogenen Glasröhre versehenen Kolben auf 100°, füllt letzteren dann mehrmals mit siedendem Wasser und läfst den Niederschlag jedesmal sich absetzen, zieht dann den Niederschlag nach dem Abtropfen mit siedendem Weingeist aus, destillirt aus dem Auszug den Weingeist möglichst rasch ab, versetzt den Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure und reinigt das sich krystallinisch ausscheidende schwefels. Naphtalidin durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist oder besser (nach dem Abwaschen mit etwas kaltem Weingeist) aus siedendem Wasser. Oder : Man erwärmt 1 Th. Nitronaphtalin, 1,5 Eisenfeile und eine dieses Gemenge bedeckende Menge concentrirte Essigsäure in einer geräumigen Retorte, doch nur bis zur Einleitung der nach dem Schmelzen des Nitronaphtalins sofort heftig eintretenden Einwirkung, legt nach beendigter Einwirkung die Retorte bis zum Hals in ein Sandbad und destillirt, wo zuerst die Essigsäure und gegen 300° das Naphtalidin übergeht.

Paraffin. Hofstädter (1) hat Untersuchungen über künstliches und mineralisches Paraffin ausgeführt. Er verglich s. g. Erdwachs von Borystow bei Drohobiez in Galizien (braun, bei 60° schmelzend, von 0,944 spec. Gew. bei 25°) und durch Destillation von bituminösen Schiefern bei Bonn gewonnenes Paraffin (bei 55° schmelzend) mit dem von Reichenbach dargestellten Paraffin (bei 47°,5 schmelzend, von 0,862 spec. Gew.). Die aus Alkohol umkrystallisirten Substanzen ergaben alle eine dem Verhältnifs gleicher Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff entsprechende Zusammensetzung, und Hofstädter betrachtet sie, bei der Verschiedenartigkeit ihrer Schmelzpunkte, als Gemenge mehrerer isomerer Kohlenwasserstoffe. Bei lang andauernder Einwirkung siedender Salpetersäure bildet sich aus allen Bernsteinsäure, nebst geringen Mengen Buttersäure und Valeriansäure.

(1) Wien. Acad. Ber. XIII, 436; Ann. Ch. Pharm. XCI, 326; Pharm. Centr. 1854, 917.

Guajakharz.

Unverdorben (1) hatte bei der Destillation des Guajakharzes ein Oel von geringerem spec. Gew. als Wasser und ein specifisch schwereres erhalten, welches er als Guajakbrandsäure bezeichnete; Sobrero (2), welcher den letzteren Körper später untersuchte, nannte ihn Pyroguajaksäure, Pelletier und Deville (3) Guajacylwasserstoff. Völckel (4), welcher die Producte der Destillation des Guajakharzes einer neuen Untersuchung unterworfen hat, nimmt dafür die bereits vorgeschlagene Benennung *Guajacol* an. — Nach seinen Beobachtungen geht bei der Destillation des (ziemlich leicht schmelzenden) Guajakharzes zuerst Wasser über, das den Geruch des Harzes besitzt, in Berührung mit der Luft sich färbt und allmälig einen braunen Körper absetzt. Nach dem Schmelzen des Harzes destillirt mit etwas schwach sauer reagirendem Wasser ein specifisch leichteres gelbes Oel von durchdringendem Geruch über, und bei stärkerem Erhitzen ein dickflüssiges gelbbraunes schwereres Oel; der Inhalt der Retorte bläht sich zuletzt stark auf und es bleibt poröse Kohle zurück. Das gemischte Oel wurde nochmals destillirt, und die Destillation unterbrochen, als in Wasser untersinkendes Oel überzugehen begann. Das rückständige schwerere Oel wurde in Kali gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und so lange gekocht als noch gelbes leichtes Oel überging, dann das Guajacol aus der stark gefärbten alkalischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden und mit Wasser überdestillirt, das übergegangene Guajacol nochmals in Kali gelöst und die verdünnte Lösung so lange gekocht, bis das übergehende milchige Destillat auf Zusatz von etwas Kalilauge klar wurde, dann das Guajacol mittelst verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und mit Wasser destillirt. 3 Pfund Guajakharz gaben so 160 Grm.

(1) Pogg. Ann. VIII, 404. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 19. — (3) J. pharm. [3] VI, 116. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 345; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 433; J. pr. Chem. LXII, 99.

Guajakharz. Guajacol. Letzteres war frisch destillirt farblos, färbte sich aber mit Luft in Berührung gelb. Es löste etwas wasserhaltiges Chlorcalcium und liefs sich nicht gut mittelst des letzteren entwässern. Das im leeren Raume über Schwefelsäure von einem Theil des gelösten Wassers befreite Guajacol zeigte bei 100° beginnendes Sieden, doch ging selbst bis 203° hauptsächlich Wasser und nur wenig Guajacol über, die gröfsere Menge des letzteren dann bei 203 bis 230°. Durch wiederholte fractionirte Destillation wurde ein zwischen 203 und 205° kochendes Präparat erhalten, welches Völckel als das reine Guajacol betrachtet. Diese Flüssigkeit ist farblos, färbt sich in Berührung mit der Luft nicht, riecht schwach, an Kreosot erinnernd, hat 1,125 spec. Gew. bei 16°; sie löst sich in geringer Menge in Wasser (die Lösung reagirt neutral), leicht in Alkohol und in Aether; sie brennt mit stark leuchtender rufsender Flamme. Die Zusammensetzung des Guajacols entsprach der Formel $C_{15}H_8O_4$ (Sobrero hatte $C_{15}H_9O_4$, Pelletier und Deville $C_{14}H_8O_4$ angenommen). Die durch Mischung verdünnter ammoniakalischer Lösungen von Guajacol und essigs. Bleioxyd als weifser Niederschlag erhaltene, bei 100° getrocknete Bleiverbindung ergab die Zusammensetzung $C_{15}H_8O_4$, 2 PbO. Das Guajacol löst sich leicht auch in verdünnter Kalilauge; mit concentrirter Kalilauge erstarrt es zu einer weifsen unkrystallinischen Masse; eine verdünnte Lösung von Guajacol in Kali färbt sich an der Luft gelblich, aber die von Pelletier und Deville dabei beobachteten, denen des Harzes bei Einwirkung von Luft und Licht ähnlichen Färbungen betrachtet Völckel als auf Verunreinigungen des Guajacols (namentlich mit Guajol) beruhend. Das Guajacol gesteht mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit zu einer weifsen unkrystallinischen Masse, die sich nur bei grofsem Ueberschufs von Ammoniak vollständig in Wasser löst und an der Luft das Ammoniak abgiebt; es nimmt wasserfreies Ammoniakgas unter schwacher Erwärmung auf und bald bildet sich eine feste Masse, die jedoch an der

Luft ihren geringen Gehalt an Ammoniak rasch verliert. Guajakharz. Es löst sich leicht in Essigsäure, auch in verdünnter, leicht in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher letzteren Lösung es durch Zusatz von Wasser gröfstentheils wieder ausgeschieden wird. Die Lösung des Guajacols in Wasser oder einer verdünnten Säure giebt mit oxydirenden Substanzen wie schwefels. Eisenoxyd, saurem chroms. Kali u. a. einen rothbraunen harzartigen Körper; durch selbst verdünnte Salpetersäure wird das Guajacol schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Einwirkung zu einem rothbraunen Harz. Das Guajacol absorbirt trockenes Chlorgas unter Erwärmung und Entwicklung von Salzsäure; es bildet sich dabei vorübergehend eine krystallinische Substanz, dann ein rothbraunes Harz.

Das bei der Destillation des Guajakharzes entstehende leichtere Oel (S. 609) wurde nochmals mit Wasser destillirt und über Chlorcalcium entwässert. Bei der Rectification stieg der Siedepunkt rasch von 100 auf 115°, und das Meiste ging bei 115 bis 125° über (der geringe Rückstand bestand dann vorzugsweise aus Guajacol). Durch wiederholte fractionirte Detillation wurde das bei 115 bis 120° Uebergehende besonders erhalten (3 Pfund Guajakharz gaben etwa 50 Grm. desselben); die Zusammensetzung dieser, von Völckel als *Guajol* bezeichneten Flüssigkeit entsprach der Formel $C_9H_7O_2$. Das Guajol ist gelb und bei jeder Destillation bildet sich eine geringe Menge eines gelbbraunen Körpers; es riecht stark, etwas an bittere Mandeln erinnernd, schmeckt stark und stechend, hat 0,871 spec. Gew. bei 15°, löst sich nur wenig in Wasser, nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether. Durch Salpetersäure wird es unter heftiger Einwirkung gelöst, und Wasser scheidet dann aus der Lösung eine gelbe harzartige Substanz ab. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es gelöst, und Wasser scheidet dann nur eine geringe Menge eines harzartigen Körpers ab. Das Guajol absorbirt nur wenig Chlorwasserstoffgas unter dunklerer Färbung; es ab-

Guajakharz. sorbirt Chlorgas unter Bildung eines schweren gelben Oels. Bei dem Schütteln des Guajols mit Kali zeigt sich zuerst Entfärbung, und dann vorübergehende Färbung des Oels und des Kalis in Blau, Roth und Braun.

Pelletier und Deville hatten unter den Producten der Destillation des Guajakharzes auch eines krystallinischen sublimirbaren, sauer reagirenden Körpers erwähnt, in welchem sie 76,9 pC. Kohlenstoff und 7,5 pC. Wasserstoff gefunden. Ebermayer (1) erhielt bei der Destillation von zwei Sorten Guajakharz, doch in wechselnder und stets nur sehr geringer Menge, eine krystallinische Substanz, welche er als *Pyroguajacin* bezeichnet. Dieses ist löslich in Alkohol und in Aether, unlöslich in Wasser, sublimirbar; aus Alkohol umkrystallisirt bildet es gelbliche Blättchen oder Nadeln, durch Fliefspapier sublimirt ist es farblos; es ergab 78,5 pC. Kohlenstoff und 6,9 u. 7,0 pC. Wasserstoff, wonach Ebermayer die Formel $C_{14}H_7O_2$ vorschlägt. Seine alkoholische Lösung reagirt neutral. Es quillt in Kalilösung auf, löst sich darin beim Erhitzen, und beim Erkalten bildet sich eine weifse feste Masse, deren Kaligehalt indessen an der Luft vollständig zu kohlens. Kali wird. Mit Aetzammoniak färbt sich das Pyroguajacin gelb. Verbindungen mit Kalk oder Bleioxyd liefsen sich nicht darstellen; aus salpeters. Silberoxyd wird durch Pyroguajacin in weingeistiger Lösung bald Silber reducirt. Schwefelsäure wirkt nur concentrirt auf das Pyroguajacin ein, unter gelber und dann grüner Färbung und späterer Ausscheidung eines schwarzblauen Körpers. Durch Chlorgas wird das in Wasser suspendirte Pyroguajacin gelb gefärbt und dann zu einem chlorhaltigen dunkelbraunen Körper.

Jalappaharz. W. Mayer hat im Anschlufs an seine Untersuchung (2) des Harzes aus den Rhizomen von *Convolvulus Schiedeanus* (dem Jalappaharz aus s. g. knolliger Wurzel) auch das Harz

(1) J. pr. Chem. LXII, 291; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 689. — (2) Jahresber. f. 1852, 631.

von *Ipomoea orizabensis* (das Jalappaharz aus s. g. stengeliger Wurzel) untersucht, und über seine Resultate vorläufige Mittheilungen (1) gemacht, aus welchen wir nur hervorheben, dafs auch das letztere Harz eine gepaarte Zuckerverbindung (ein Glucosid) und mit dem ersteren Harz homolog ist. Wir werden auf die von Mayer erhaltenen Resultate, welche jetzt (1855) ausführlicher mitgetheilt vorliegen, in dem folgenden Jahresbericht im Einzelnen eingehen.

Kosmann (2) hat das Birkenharz untersucht. Er betrachtet es als bestehend aus einer Säure, welche er *Betuloretinsäure* nennt und für die er die Zusammensetzung $C_{72}H_{66}O_{10}$ (in den Salzen $C_{72}H_{65}O_{9}$) annimmt. Dieselbe erleide durch Einwirkung von Schwefelsäure keine Spaltung, werde aber durch Salpetersäure zu Pikrinsäure. Birkenharz.

Fremy und Cloëz (3) haben Untersuchungen über die Farbstoffe der Blumen ausgeführt. — In den blauen Blumen (Kornblumen, Veilchen, Iris) nehmen sie einen blauen, als *Cyanin* bezeichneten Farbstoff an. Bei Einwirkung von Alkohol auf diese Blumen trete Verschwinden der blauen Farbe in Folge einer durch den Alkohol bewirkten Reduction ein; beim Abdampfen der alkoholischen Lösung an der Luft trete die blaue Färbung wieder auf. Beim Behandeln des Abdampfrückstands mit Wasser nehme dieses, unter Zurücklassung von fetter und harziger Substanz, den Farbstoff auf, welcher sich durch Ausfällen mittelst einfach-essigs. Bleioxyds, Zersetzen des Niederschlags in Wasser mittelst Schwefelwasserstoff, Abdampfen des Fil- Farbstoffe. Farbstoffe der Blumen.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCII, 125; J. pr. Chem. LXIV, 174; J. pharm. [3] XXVII, 155. — (2) J. pharm. [3] XXVI, 197. — (3) J. pharm. [3] XXV, 249; J. pr. Chem. LXII, 269; Vierteljahrsschr. Pharm. IV, 82; Dingl. pol. J. CXXXII, 377.

Farbstoffe der Blumen.

trats im Wasserbad, Auflösen des Rückstands in wasserfreiem Alkohol und Ausfällen mittelst Aether in Form bläulicher Flocken rein erhalten lasse. Das Cyanin sei nicht krystallisirbar, löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether; Säuren färben es sogleich roth, Alkalien grün; es scheine mit den alkalischen Erden und mit Bleioxyd grüne, in Wasser unlösliche Verbindungen zu bilden; durch reducirende Körper werde es entfärbt und bei Einwirkung von Sauerstoff nehme es dann seine Farbe wieder an. — Auch in den rothen Blumen sei Cyanin enthalten, durch die Einwirkung des sauren Pflanzensaftes roth gefärbt. — Die gelben Blumen enthalten zwei Farbstoffe, in Wasser unlösliches *Xanthin* (1) und in Wasser leichtlösliches *Xantheïn*. Xanthin stellten Fremy und Cloëz namentlich aus den Blumen von *Helianthus annuus* dar, durch Behandeln derselben mit siedendem Alkohol, Behandeln des beim Erkalten der Flüssigkeit sich Ausscheidenden mit einer kleinen Menge Aetzkali (zum Zweck der Verseifung der beigemengten fetten Substanz), Zusatz einer Säure und Ausziehen der fetten Säuren mittelst kalten Alkohols; es bleibe im Rückstand das Xanthin als ein gelber, in Wasser unlöslicher, in Alkohol und in Aether löslicher Körper. Zur Darstellung des Xantheïns behandeln sie die Blumenblätter gelber Dahlien mit Alkohol, verdampfen den Auszug zur Trockne, behandeln den Rückstand mit Wasser, dampfen die wässerige Lösung ein, behandeln den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol, fällen die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung mit einfach-essigs. Bleioxyd, zersetzen den Niederschlag mittelst Schwefelsäure, gewinnen das Xantheïn aus der wässerigen Lösung durch Abdampfen und reinigen es mittelst Alkohol; es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unkrystallinisch, wird durch Alkalien braun

(1) Derselbe Namen war früher einem aus dem Krapp erhaltenen Farbstoff gegeben worden (vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 766. 779; f. 1851, 534. 546).

gefärbt (die braune Färbung verschwindet auf Zusatz von Säuren), und vereinigt sich mit den meisten Metalloxyden zu unlöslichen gelben und braunen Verbindungen. — Diese verschiedenen Farbstoffe können gemischt vorkommen.

Filhol (1) verbreitet sich über die Färbung der weifsen Blumen in Gelb bei Einwirkung von Ammoniak, über die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf den Farbstoff der rothen Blumen, und über die Einwirkung des in anderen Zellen enthaltenen Saftes auf die Farbstoffe der Blumenblätter. Chevreul (2) bemerkt, dafs Filhol mit den neueren Arbeiten über solche Farbstoffe wenig bekannt sei.

Quercitrin.

Rigaud (3) hat das *Quercitrin* untersucht, den gelben Farbstoff der unter dem Namen Quercitron im Handel vorkommenden Rinde der nordamerikanischen *Quercus tinctoria.* Für die Reindarstellung des Quercitrins fand er Bolley's Verfahren (4) am zweckmäfsigsten : die Rinde mit 85grädigem Weingeist auszuziehen, aus dem Extract die eisengrünende Gerbsäure und einen braunen Farbstoff durch eine Lösung von Leim oder durch thierische Haut auszufällen, aus dem Filtrat den gröfseren Theil des Weingeistes unter Ersetzung desselben durch Wasser abzudestilliren, und den Rückstand zuletzt in einer Schale auf dem Wasserbad, unter stetem Ersetzen des verdunstenden Weingeists durch Wasser, einzudampfen, wo sich das in siedendem Wasser nur wenig lösliche Quercitrin in kugelförmig gruppirten Häufchen abscheidet (aus der weingeistigen Lösung ohne Zusatz von Wasser das Quercitrin krystallinisch zu erhalten, gelang nicht; es wurde hierbei nur ein zähes extractartiges Product erhalten). Das ausgeschiedene Quercitrin wird durch Waschen mit warmem Wasser von etwa

(1) Compt. rend. XXXIX, 194; Instit. 1854, 262; J. pr. Chem. LXIII, 78. — (2) Compt. rend. XXXIX, 218. — (3) Ann. Ch. Pharm. XC, 283; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 729; J. pr. Chem. LXIII, 94; Ann. ch. phys. [3] XLII, 244; Arch. ph. nat. XXVII, 145; Chem. Gaz. 1854, 428. — (4) Ann. Ch. Pharm. XXXVII, 101.

Quercitrin. noch anhängendem Leim befreit, und durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Ausscheiden mittelst Wasser aschenfrei in schwefel- bis chromgelben mikroscopischen Krystallen erhalten; für seine Zusammensetzung (nach dem Trocknen im leeren Raum) nimmt Rigaud die Formel $C_{36}H_{19}O_{21}$ an. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 425 Th. siedenden Wassers, wenig löslich in Aether, löslich in warmer Essigsäure, leicht löslich in verdünntem wässerigem Ammoniak (diese Lösung bräunt sich an der Luft) und Natron. In wässeriger oder alkoholischer Lösung giebt es mit Eisenchlorid intensive dunkelgrüne Färbung ohne Niederschlag. Bei dem Erhitzen schmilzt es und wird es dann zersetzt (nur sehr wenig scheint unverändert zu sublimiren). Mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure destillirt giebt es (wie schon Bolley gefunden) Ameisensäure; dieselbe entsteht, als einziges flüchtiges Product, bei der Destillation mit saurem chroms. Kali und Schwefelsäure. — Durch die Einwirkung von Mineralsäuren erleidet es eine Spaltung. Wird es mit einer zur Auflösung hinlänglichen Quantität Wasser zum Sieden erhitzt und dann verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, so scheiden sich bald gelbe Flocken ab und die von diesen getrennte Flüssigkeit giebt nach dem Neutralisiren mit kohlens. Baryt und Abdampfen des Filtrats einen süfsen Syrup, welcher über Schwefelsäure allmälig krystallinisch erstarrt (die auf diese Art erhaltene Zuckerart ist im leeren Raum getrocknet $C_{12}H_{13}O_{13}$; sie dreht nicht die Ebene des polarisirten Lichtes; sie reducirt aus einer alkalischen Lösung von Kupferoxyd in der Wärme sogleich Kupferoxydul). Den hierbei in citrongelben, aus mikroscopischen Nadeln bestehenden Flocken sich ausscheidenden Körper nennt Rigaud *Quercetin*. Das Quercetin ist geschmack- und geruchlos, verändert sich nicht an der Luft; es löst sich nur wenig selbst in heifsem Wasser, leicht in Alkohol; es löst sich in warmer Essigsäure, leicht in kali- oder natronhaltigem Wasser (aus der goldgelben Lösung wird es durch Säuren wieder abgeschieden) und in Ammo-

niak (die Lösung bräunt sich an der Luft); beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt es sich dann; mit Eisenchlorid giebt es dieselbe grüne Färbung, wie das Quercitrin; für seine Zusammensetzung stellt Rigaud die Formel $C_{24}H_9O_{11}$ auf. Die Spaltung des Quercitrins durch Schwefelsäure (dieselbe wird auch durch verdünnte Salzsäure und selbst durch Alaunlösung bei erhöhter Temperatur bewirkt, aber nicht durch Essigsäure) erklärt sich nach der Gleichung $C_{36}H_{19}O_{21} + 5\ HO = C_{12}H_{15}O_{15} + C_{24}H_9O_{11}$; nach derselben sollten aus 100 Th. Quercitrin 44,7 Zucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ und 59,8 Quercetin erhalten werden, während Rigaud 43,6 bis 45,0 Zucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ und 60,2 bis 62,4 Quercetin erhielt. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Quercitrin in der Kälte zu einer sich allmälig schwärzenden Flüssigkeit. Verdünnte Salpetersäure löst das Quercitrin in der Kälte und zersetzt es bei längerer Einwirkung; in der Wärme einer Lösung des Quercitrins zugesetzt bewirkt sie zuerst Spaltung des letzteren, dann Zersetzung des neugebildeten Quercetins. Concentrirte Salpetersäure zersetzt das Quercitrin augenblicklich unter Bildung von Stickoxyd, Kohlensäure und Oxalsäure. Concentrirte Salzsäure löst das Quercitrin in der Kälte nur wenig, in der Wärme leicht, und bei längerem Erhitzen scheiden sich orangeroth bis braungelb gefärbte Flocken von verändertem Quercetin ab (dieselbe Färbung zeigt auch das Quercetin beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure). Quercitrin.

Schabus (1) beobachtete an den rhombischen Krystallen des Isatins die Combination $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \bar{P} \infty$; das Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen ist nach ihm = 1 : 4,7011 : 1,9940 (im makrodiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 45^o 56'$, $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 126^o 44'$). Die Krystalle sind parallel $\bar{P} \infty$ ziemlich leicht spaltbar. Indigo: Isatin.

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 90.

Zucker. Einer Untersuchung von Brix (1) über das spec. Gewicht der Lösungen von reinem Rohrzucker (für dessen spec. Gew. 1,5578 gefunden wurde) entnehmen wir folgende Tabelle, in welcher (für 17°,5) *B* die Aräometergrade nach Baumé, *Z* den Zuckergehalt in Gewichtsprocenten der Lösnng, *S* das spec. Gewicht der Lösung bedeutet.

B	*Z*	*S*	*B*	*Z*	*S*	*B*	*Z*	*S*	*B*	*Z*	*S*	*B*	*Z*	*S*
1	1,80	1,0070	10	18,05	1,0746	19	34,58	1,1520	28	51,55	1,2414	37	69,19	1,3458
2	3,59	1,0141	11	19,87	1,0827	20	36,44	1,1613	29	53,47	1,2522	38	71,20	1,3585
3	5,39	1,0213	12	21,69	1,0909	21	38,30	1,1707	30	55,47	1,2632	39	73,23	1,3714
4	7,19	1,0286	13	23,52	1,0992	22	40,17	1,1803	31	57,34	1,2743	40	75,27	1,3846
5	9,00	1,0360	14	25,35	1,1077	23	42,05	1,1901	32	59,29	1,2857	41	77,32	1,3981
6	10,80	1,0435	15	27,19	1,1163	24	43,94	1,2000	33	61,25	1,2973	42	79,39	1,4118
7	12,61	1,0511	16	29,03	1,1250	25	45,83	1,2101	34	63,22	1,3091	43	81,47	1,4267
8	14,42	1,0588	17	30,87	1,1339	26	47,73	1,2203	35	65,20	1,3211	44	83,56	1,4400
9	16,28	1,0667	18	32,72	1,1429	27	49,63	1,2308	36	67,19	1,3333	45	85,68	1,4545

Nach Maumené (2) wird der Rohrzucker, ähnlich wie durch Säuren, schon durch längere Einwirkung von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu unkrystallisirbarem, s. g. umgewandeltem Zucker, giebt dann beim Kochen mit Kalilösung braune Färbung, dreht die Polarisationsebene des Lichtes weniger nach rechts und zuletzt sogar nach links. In höherer Temperatur geht diese Umwandlung des Zuckers durch Wasser rascher vor sich. Krümelzucker (Glucose) und Gummi erleiden unter denselben Verhältnissen keine Veränderung; ihre Lösung zeigte noch nach vielen Monaten dieselbe Einwirkung auf das polarisirte Licht, wie unmittelbar nach der Bereitung. Anwesenheit organischer Säuren schien die Einwirkung des Wassers auf den Rohrzucker nicht zu beschleunigen.

Pohl (3) hat Versuche über das Verhalten des Zuckers gegen schwefels. Kupferoxyd und Alkalien beschrieben. Beim Kochen einer Mischung concentrirter Lösungen von

(1) Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl. in Preufsen 1854, 132; Polytechn. Centralbl. 1855, 421; Pharm. Centr. 1855, 267; Dingl. pol. J. CXXXVI, 214. — (2) Compt. rend. XXXIX, 914; Instit. 1854, 395; J. pr. Chem LXIV, 147; Dingl. pol. J. CXXXV, 59; Pharm. Centr. 1854, 920. — (3) Wien. Acad. Ber. XII, 103; J. pr. Chem. LXIII, 359.

schwefels. Kupferoxyd und Rohrzucker färbt sich die Flüssigkeit grün, wird dann undurchsichtig, und der ausgeschiedene Körper ist zuletzt reines Kupfer; rascher wirkt Stärkezucker. Koche man frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit Zuckerlösung und etwas Aetzkali, und unterbreche das Kochen, wenn der suspendirte Körper hellgrün geworden, so habe man ein Kupferoxydhydrat, welches bei 100° kein Hydratwasser verliere noch sich dunkler färbe, beim Aufbewahren in unvollkommen verschlossenen Gefäfsen aber allmälig Kohlensäure anziehe. Zucker.

Ueber das Verhalten der verschiedenen Zuckerarten gegen alkalische Kupferlösung vgl. den Bericht über analytische Chemie.

J. H. Gladstone (1) hat, im Anschlufs an seine früheren Versuche (2), Weiteres über das Verhalten des Zuckers zu Eisen und anderen Metallen mitgetheilt. Eine Verbindung von Zucker mit Eisenoxydul bilde sich, wo Zuckerlösung mit metallischem Eisen bei Luftzutritt in Berührung sei. Die rothbraune Lösung werde nicht durch Alkalien oder kohlens. Alkalien, wohl aber durch Schwefelammonium gefällt. Eine während 18 Monaten mit Eisen in Berührung gewesene Zuckerlösung hinterliefs im Wasserbade eingedampft einen Rückstand, dessen Eisengehalt der Formel FeO, $C_{12}H_{11}O_{11}$ entsprach. Frisch gefälltes Eisenoxydul wird von Zuckerlösung nicht gelöst. Zuckerlösung, welche verschiedene Salze (Chlornatrium, salpeters. Kali u. a.) enthält, löst Eisen bald. Bei Einwirkung von Zuckerlösung auf mit Zink in Berührung befindliches Eisen werden beide Metalle angegriffen; Kupfer löste sich bei heifsem Wetter im Verlauf einiger Wochen in Zuckerlösung merklich, Blei unter denselben Umständen im Verlauf einiger Tage (beim Kochen in wenigen Stunden), Quecksilber und Silber gar nicht, Zink und Zinn nur sehr unbedeutend.

(1) Chem. Soc. Qu. J. VII, 195; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 191; Pharm. Centr. 1855, 272. — (2) Jahresber. f. 1853, 537.

Zucker.

Schunck (1) hat die Einwirkung des eigenthümlichen im Krapp enthaltenen, von ihm als Erythrozym (2) bezeichneten Fermentes auf Zucker untersucht. Das zu diesen Versuchen verwendete Erythrozym war durch Ausziehen von Krapp mit Wasser von etwa 39° (auf je 1 Pfund Krapp etwa 4 Quart Wasser) und Zusatz von Salzsäure zu der rothen Flüssigkeit als ein flockiger (noch etwas Pectin und Farbstoff enthaltender) Niederschlag dargestellt worden. Bei den Gährungsversuchen wurde etwas Kalkwasser zugesetzt, da dieses den Vorgang beschleunigt. Das Erythrozym brachte Rohrzucker (auch Milchzucker und Traubenzucker) in eine Gährung, bei welcher sich Kohlensäure und Wasserstoff entwickelten und Alkohol, Ameisensäure, Essigsäure und eine geringe Menge Bernsteinsäure bildeten.

Milchzucker krystallisirt nach Schabus (3) rhombisch, mit dem Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,6215 : 0,2193. Einen prismatisch aussehenden Habitus erhalten die Krystalle durch das Vorherrschen von 2 Flächen $\infty \breve{P} \infty$ und 2 Flächen (die andern fehlen) von P, welche sich in einem Endeck gegenüber liegen; an den Enden zeigen sich 0 P und 2 $\breve{P} \infty$ (0 P : 2 $\breve{P} \infty$ = 109°39'; 0 P : $\frac{P}{4}$ = 101°41').

Als Krystalle von Traubenzucker beschrieb Schabus (4) rhomboëdrische Krystalle, welche sich aus dem Harn eines an Diabetes Leidenden abgesondert hatten; die daran gefundenen Flächen bezeichnet er als + R . — R . — ½ R . 0 R . ∞ R . ∞ P 2, und er fand für R : R in den Endkanten 77°42', für die aus + R und — R sich zusammensetzende hexagonale Pyramide 126°41' in den Endkanten, 127°30' in den Seitenkanten. Diese Form stimmt so genau mit der der Verbindung von Traubenzucker mit Chlor-

(1) Phil. Mag. [4] VIII, 161; J. pr. Chem. LXIII, 222; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 813. — (2) Jahresber. f. 1853, 529. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 49. — (4) Daselbst, 21.

natrium NaCl + 2 $C_{12}H_{12}O_{12}$ + 2 HO überein (1), dafs kaum ein Zweifel sein kann, Schabus habe diese letztere Verbindung, und nicht reinen Traubenzucker, unter den Händen gehabt. Zucker.

Städeler (2) erhielt bei langsamem Verdunsten des mit Chlornatrium gesättigten Harns eines an *Diabetes mellitus* Leidenden Krystalle, welche Chlornatrium und Traubenzucker in verschiedenen Verhältnissen enthielten. Die Zusammensetzung der meisten Krystalle entsprach der Formel NaCl, $C_{12}H_{12}O_{12}$ + HO (das Eine Aeq. HO entweicht bei 130 bis 140°). Ferner wurden Krystalle erhalten, deren Chlornatriumgehalt zwischen dem der vorhergehenden Verbindung und dem der schon länger bekannten, gut krystallisirenden Verbindung aus 1 Aeq. Chlornatrium auf 2 Aeq. Traubenzucker lag (letztere Verbindung enthält nach Städeler 3, nicht wie bisher angenommen 2 Aeq. Wasser), und auch solche, welche auf 1 Aeq. Traubenzucker 2 Aeq. Chlornatrium zu enthalten schienen.

Ueber den Gehalt des Opiums an Zucker (Glucose) hat Magnes-Lahens (3) Mittheilungen gemacht. Roguin (4) giebt an, dafs in der Wurzel eines Asphodelus (*Asphodèle de Sardaigne*) ein eigenthümlicher gährungsfähiger Körper enthalten sei, welchen er als *Asphodelin* bezeichnet; Näheres ist nicht angegeben.

Ueber die Structur der Stärkmehlkörnchen haben L. Soubeiran d. j. (5) und J. J. Field (6) Beobachtungen mitgetheilt; namentlich der erstere hat die Stärkmehlkörnchen einer sehr grofsen Anzahl von Pflanzen untersucht. Stärkmehl.

Maschke (7) hat Untersuchungen über lösliches und unlösliches Stärkmehl angestellt. Wird Stärkmehl mit ver-

(1) H. Kopp's Einl. in d. Krystallographie, 215; Pasteur (Jahresber. f. 1850, 534) hatte versucht, diese Krystalle als rhombisch zu deuten. — (2) Aus den Mitth. d. naturf. Gesellsch. in Zürich, 1854, 468 in Pharm. Centr. 1854, 929. — (3) J. pharm. [3] XXVI, 263. — (4) Compt. rend. XXXIX, 110. — (5) J. pharm. [3] XXV, 89. 175. — (6) Pharm. J. Trans. XIV, 253. — (7) J. pr. Chem. LXI, 1; Pharm. Centr. 1854, 337.

Stärkmehl. dünnter Säure gekocht, so enthält die Flüssigkeit in dem Augenblick, wo sie klar geworden ist, nur wenig Dextrin, also fast alles Stärkmehl gelöst, und auf Zusatz von Alkohol scheidet sich dann im Verlauf einiger Stunden ein weifser Niederschlag ab, welcher sich in kaltem Wasser leicht löst, indessen durch Auswaschen mit Alkohol nicht vollständig von Säure zu befreien war. Als Stärkmehl 1 Stunde lang mit schwefelsäurehaltigem Weingeist gekocht, das Sediment dann durch Auswaschen mit Wasser von Schwefelsäure vollständig befreit und bei geringer Wärme getrocknet wurde, zeigte sich keine wesentliche Veränderung in der äufseren Form der Stärkmehlkügelchen, wohl aber zahlreiche Risse in denselben; die so erhaltene Masse löste sich beim Kochen mit Wasser plötzlich klar auf, und bei längerer Einwirkung von kaltem Wasser trat deutlich saure Reaction ein. Maschke hält das so dargestellte Präparat für identisch mit der Moosstärke. Er stellte noch mehrfach abgeänderte Versuche über die Einwirkung von Hitze auf Stärkmehl, mit oder ohne Wasser, an; wir heben hier nur hervor, dafs durch mehrtägiges Erhitzen von Kartoffelstärkmehl in einem gut verschlossenen Kolben auf 100° und Zusatz von Weingeist zu der mit diesem Stärkmehl dargestellten Lösung ein Niederschlag von Stärkmehl erhalten wurde, welches sich auf Zusatz von Wasser leicht und vollständig löste. Bezüglich der Dextrinbildung beim Erhitzen von Stärkmehl spricht Maschke die Ansicht aus, dafs eine aus dem Stärkmehl selbst bei der erhöhten Temperatur gebildete Säure dabei mitwirkend sei.

Béchamp (1) hat verwandte Untersuchungen angestellt über eine lösliche Modification des Stärkmehls. Stärkmehl wird bei Behandlung mit starker Salpetersäure (einer Mischung gleicher Theile von NO_5, 4 HO und NO_5, HO)

(1) Compt. rend. XXXIX, 653; Instit. 1854, 338; J. pr. Chem. LXIV, 38; Pharm. Centr. 1854, 863.

Stärkmehl.

zu einem dicken Kleister, welcher sich zuletzt in einem Ueberschufs von Säure löst; bei Zusatz einer hinreichenden Menge Alkohol scheidet sich das Stärkmehl als eine klebrige Masse aus, welche nach dem Waschen mit Alkohol ein nicht mehr sauer reagirendes weifses Pulver giebt, das schon theilweise in kaltem Wasser löslich ist. Wird das zähe Gemenge von Stärkmehl und Salpetersäure 48 bis 60 Stunden lang sich selbst überlassen, oder bis zum Erscheinen rother Dämpfe erwärmt, so verflüssigt es sich, und Alkohol schlägt alsdann daraus Stärkmehl nieder, welches vollständig löslich in kaltem Wasser ist. Ebenso wird lösliches Stärkmehl gebildet durch halbstündige Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Stärkmehl, durch 3- bis 5 stündiges Erhitzen von Stärkmehl mit krystallisirbarer Essigsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100° (gewöhnliche Essigsäure wirkt unter diesen Umständen stärker ein, und kann die Bildung von Dextrin veranlassen), und durch Erwärmen von Stärkmehl mit concentrirter Chlorzinklösung auf 140°; auch durch Erhitzen von Stärkmehl mit sehr concentrirter Kali- oder Natronlösung. Das in kaltem Wasser lösliche Stärkmehl wird durch Jodtinctur blau gefärbt; seine Lösung giebt mit Gerbsäure einen Niederschlag, sie trübt Kalkwasser, fällt Barytwasser, und Kohlensäure scheidet aus diesem Niederschlag wieder lösliches Stärkmehl ab; es dreht die Polarisationsebene des Lichtes in demselben Sinne, aber viel stärker, als das Dextrin.

Inulin.

Thirault (1) empfiehlt zur Darstellung des Inulins, Alantwurzel mit siedendem Wasser in einem Verdrängungsapparat auszuziehen, aus der concentrirten Flüssigkeit das Inulin durch Zusatz des 2 fachen Volums Weingeist zu fällen, und es durch Wiederauflösen in wenig Wasser, Behandeln der Lösung mit etwas Thierkohle und Fällen mittelst Weingeist zu reinigen.

(1) J. pharm. [3] XXV, 205; J. pr. Chem. LXII, 253; Pharm. Centr. 1854, 366.

Gummi.

Neubauer (1) hat das *Arabin* untersucht. Dasselbe war von Löwenthal bei Gelegenheit der Untersuchung der Asche verschiedener Gummiarten (2) nach dem Verfahren dargestellt worden, welches Schmidt (3) zur Reinigung des Traganths u. a. angewendet hatte : Auflösen von Gummi arabicum in kaltem Wasser zu möglichst dickem Schleim, Coliren desselben, Zusatz von Salzsäure bis zu stark saurer Reaction, Ausfällen des Arabins mittelst Alkohol und mehrmaliges Wiederholen dieser Lösungen und Fällungen. Das auf diese Art als weifse amorphe Masse dargestellte Arabin löst sich noch feucht leicht in Wasser zu einem Schleim; die wässerige Lösung wird nicht durch Alkohol gefällt, sogleich aber nach Zusatz von etwas Salzsäure oder Chlornatriumlösung. Die wässerige Lösung des reinen Arabins zeigt saure Reaction. Bei dem Trocknen an der Luft wird das Arabin glasig-durchsichtig und verliert es seine Löslichkeit in Wasser allmälig; bei 100° getrocknet ist es in Wasser nicht mehr löslich, sondern quillt es darin nur gallertartig auf. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Arabins entsprach der Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$; es scheint bei höherer Temperatur kein Wasser weiter abzugeben, ohne zersetzt zu werden. Bei 100° getrocknetes, sauer reagirendes Arabin nahm nach dem Versetzen mit Kalkwasser, bis eben alkalische Reaction sich zeigte, bald wieder saure Reaction an; aus der durch Einwirkung von Kalkwasser auf Arabin erhaltenen Flüssigkeit schied Alkohol eine Kalkverbindung ab (nach dem Trocknen bei 100° $CaO, 6\,C_{12}H_{10}O_{10}$), welche sich in Wasser leicht zu Schleim löste; aus der durch Kochen von Arabin mit Wasser und überschüssigem Kalkhydrat erhaltenen Flüssigkeit schied Alkohol eine Kalkverbindung (bei 100° getrocknet $CaO, 2\,C_{12}H_{10}O_{10}$), welche sich gleichfalls in Wasser leicht löste. Durch Behandlung von Arabin mit nicht überschüssigem

(1) J. pr. Chem. LXII, 193; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 637. — (2) Jahresber. f. 1853, 586. — (3) Ann. Ch. Pharm. LI, 33.

Barytwasser und Fällen mit Alkohol wurde eine Barytverbindung erhalten, die bei 100° getrocknet 11,0 bis 11,2 pC. Baryt enthielt; bei Anwendung von überschüssigem Barytwasser eine Verbindung mit 17,5 bis 17,8 pC. Baryt, deren Zusammensetzung (nach dem Trocknen bei 100°) der Formel $BaO, 2\ C_{12}H_{10}O_{10}$ am Nächsten entsprach. Eine aus der Lösung von Arabin in wässerigem Kali mittelst Alkohol gefällte Kaliverbindung zeigte bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $KO, 3\ C_{12}H_{10}O_{10}$. Aus einer wässerigen Lösung des Arabins fällt basisch-essigs. Bleioxyd eine Bleiverbindung, die bei 100° schwach gelblich wird und bei 160 bis 180° sich stark bräunt; Präparate von verschiedenen Darstellungen gaben bei 100° getrocknet einmal 27,0, ein anderes Mal 30,5 bis 30,8, ein drittes Mal 30,5 bis 30,7 pC. Bleioxyd; die Zusammensetzung der letzteren Präparate näherte sich der Formel $2\ PbO, 3\ C_{12}H_{10}O_{10}$.

Holzfaser.

J. E. Arnould (1) hat das Verfahren beschrieben, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Holz (Sägespäne) dieses in Zucker umzuwandeln, und nach Abscheidung der Schwefelsäure mittelst Kreide die Zuckerlösung in Gährung zu bringen und Weingeist zu bereiten.

Schiefsbaumwolle (Pyroxylin).

E. A. Hadow (2) hat Untersuchungen angestellt über die Substitutionsproducte, welche sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Baumwolle bilden. Er untersuchte zunächst, wieviel Schiefsbaumwolle bei Einwirkung verschieden gewässerter Mischungen von 1 Aeq. Salpetersäure und 2 Aeq. Schwefelsäure auf Baumwolle sich bildet (die Baumwolle wurde bei 100°, die Schiefsbaumwolle im leeren Raume getrocknet), und ob das Product in einer Mischung von Aether mit 1/8 Alkohol löslich ist. $1\ (NO_5, HO) + 2\ (SO_3, HO)$ mit 1 bis 3 HO gab von 100 Baumwolle 172 bis 177 in der Aethermischung ganz oder fast unlösliches Product, mit

(1) Compt. rend. XXXIX, 807; Instit. 1854, 366; Arch. ph. nat. XXVII, 331. — (2) Chem. Soc. Qu. J. VII, 201; J. pr. Chem. LXIV, 169; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 202.

Schiefsbaumwolle (Pyroxylin).

4 HO oder mehr Wasser 140 bis 160 lösliches Product. Bei Wiederholung der Versuche fanden beträchtliche Schwankungen in den Resultaten statt. Erwärmte Säuremischung löst von der Baumwolle etwas auf; die Mischung $(NO_5,HO) + (2\ SO_3, HO) + 3\ HO$, welche bei 15° ein fast unlösliches Product gab, lieferte bei 54° ein vollständig lösliches, und ein grofser, obgleich nicht in kurzen Resultaten ausdrückbarer Einflufs der Temperatur stellte sich überhaupt heraus. Die beste Collodionwolle wurde erhalten mit einer Säuremischung $1\ (NO_5, HO) + 2\ (SO_3, HO) + 3\frac{1}{2}\ HO$ (89 Th. Salpetersäure von 1,424 spec. Gew. und 104 Th. Schwefelsäure von 1,833 spec. Gew.). — Nach den Bestimmungen, welche Hadow hinsichtlich der Gewichtszunahme bei der Bereitung der Schiefsbaumwolle durch wiederholtes Eintauchen in die Säure erhielt, und einigen Versuchen über die Menge Baumwolle, welche man aus der Schiefsbaumwolle wieder erhalten kann, und den Gehalt der letzteren an Untersalpetersäure kommt Hadow zu dem Schlufs, es existiren folgende Substitutionsproducte der Baumwolle, deren Bildung von dem Wassergehalt des Säuregemisches abhängig ist : $C_{36}H_{24}(NO_4)_6O_{30}$, isomer mit dem Xyloïdin, löslich in krystallisirbarer Essigsäure; $C_{36}H_{23}(NO_4)_7O_{30}$, löslich in Aether und krystallisirbarer Essigsäure, sehr entzündbar aber nicht stark explodirend; $C_{36}H_{22}(NO_4)_8O_{30}$, löslich in alkoholhaltigem Aether, unlöslich in Essigsäure, explodirend; $C_{36}H_{21}(NO_4)_9O_{30}$, unlöslich in alkoholhaltigem Aether, löslich in Essigäther, stark explodirend. Bei Behandlung mit einer concentrirten weingeistigen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium wird die Schiefsbaumwolle in 24 Stunden wieder zu gewöhnlicher Baumwolle. Kali löst die Schiefsbaumwolle bei 70° unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und unter Entwicklung von Ammoniak, bei niedrigerer Temperatur langsam und ohne Gasentwicklung zu einer dunklen, Silbersalze reducirenden Flüssigkeit, welche Oxalsäure, salpetrige Säure, Salpetersäure und eine vorläufig als *Pyroxylinsäure* bezeichnete Säure enthält; letztere

sei vielleicht identisch mit der Zuckersäure, zeigte indefs doch einige Verschiedenheiten von derselben.

Eigenthümliche Pflanzenstoffe. Mannit.

Wie schon früher Rochleder und Schwarz (1) fand jetzt auch Stenhouse (2), dafs der in der Eschenrinde enthaltene krystallisirbare, früher als *Fraxinin* bezeichnete Bestandtheil Mannit ist.

Nach Schabus (3) krystallisirt der Mannit rhombisch, mit den vorherrschenden Flächen $\infty P . \infty \breve{P} 2 . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty$, $\breve{P} \infty . \frac{1}{2} \breve{P} \infty$, und dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 1,9230 : 0,9073 (im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P = 129^{\circ}29'$, $\infty \breve{P} 2 : \infty \breve{P} 2 = 93^{\circ}19'$, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 125^{\circ}3'$, $\frac{1}{2} \breve{P} \infty : \frac{1}{2} \breve{P} \infty = 150^{\circ}51'$); die Krystalle sind sehr vollkommen spaltbar parallel $\infty \breve{P} \infty$, weniger parallel $\infty \bar{P} \infty$.

Wie Berthelot (4) vorläufig mittheilt, kann der Mannit in ähnlicher Weise wie das Glycerin (vgl. Jahresber. f. 1853, 451; diesen Jahresber. S. 448 ff.) mit Säuren beständige neutrale Verbindungen in bestimmten Proportionen eingehen, so namentlich mit der Stearinsäure, Palmitinsäure, Buttersäure, Essigsäure und Salzsäure. Mehrere dieser Verbindungen geben, durch die Einwirkung von Wasser bei hoher Temperatur zerlegt, wieder die zu ihrer Darstellung angewendete Säure und krystallisirten Mannit.

Erythromannit.

Für die quadratischen Krystalle von Erythromannit fand Schabus (5), Miller's (6) Bestimmung bestätigend, an

(1) Jahresber. f. 1853, 555. — (2) Phil. Mag. [4] VII, 501; Ann. Ch. Pharm. XCI, 255; Instit. 1854, 328. Was Mouchon (Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 433) *Fraxinit* nennt, ist kein chemisch reiner Körper, sondern eingetrocknetes Decoct der Eschenblätter, welches vorher mit basisch-essigs. Bleioxyd gefällt und mittelst Schwefelwasserstoff von dem überschüssigen Bleioxyd befreit wurde. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 87. — (4) In der S. 448 angef. Abhandl. — (5) In der S. 16 angef. Schrift, 26. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 755.

P die Hauptaxe = 0,3762, P : P in den Endkanten = 141°12′, in den Seitenkanten 56°2′; als weiter vorkommende Formen ∞ P ∞ und 3 P 3, letztere Flächen hemiëdrisch (nach Art der bei dem wolframs. Kalk vorkommenden Hemiëdrie) auftretend.

Quercit. Zur Darstellung des Quercits (1) empfiehlt Dessaignes (2), das Decoct von Eicheln, nach vorgängiger Beseitigung der Gerbsäure mittelst Kalk, durch Bierhefe zur Gährung zu bringen und so den gährungsfähigen Zucker zu zerstören, welcher das Krystallisiren des Quercits erschwert.

Salicin. Die Krystalle des Salicins sind nach Schabus (3) rhombisch, eine Combination der Flächen ∞ P . ∞ P̆ ∞ . P̆ ∞, mit dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 2,4938 : 0,9274 (im brachydiagonalen Hauptschnitt ist ∞ P : ∞ P = 139°12′, P̆ ∞ : P̆ ∞ = 136°18′).

Bezüglich der Einwirkung der Salpetersäure auf Salicin hatte Piria (4) angegeben, dafs bei Anwendung schwacher Salpetersäure (von 15 bis 20° B.) Helicin oder Helicoïdin, bei Anwendung stärkerer Salpetersäure (von 24° B.) eine als Anilotinsäure bezeichnete, der Nitrosalicylsäure sehr ähnliche stickstoffhaltige Säure, bei abgeänderter Concentration der Säure und verschiedener Temperatur auch Nitrosalicylsäure und zuletzt Pikrinsäure, bei Anwendung concentrirter Salpetersäure endlich Pikrinsäure und Oxalsäure entstehen. — H. Major (5) fand Folgendes. Aus einer durch Schütteln von 1 Th. Salicin mit 10 Th. Salpetersäure von 20° B. in einer verschlossenen Flasche dargestellten Lösung schieden sich bei 10 bis 15° nur sehr langsam (nach 8 Tagen noch zunehmend) Krystalle ab, bei deren Behandlung mit Aether sich das Meiste löste und nur ein kleiner Theil mit

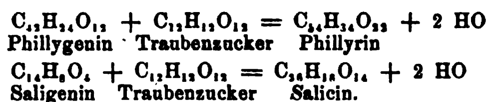
(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 485 f.; f. 1851, 550 f. — (2) J. pharm. [3] XXV, 30. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 86. — (4) Ann. Ch. Pharm. LVI, 65; Berzelius' Jahresber. XXVI, 703. — (5) Das Labor. d. Univ. Christiania (1854), S. 84.

allen Eigenschaften des Helicins ungelöst blieb. Die ätherische Lösung gab schwach gelb gefärbte Krystalle einer Säure, deren Eigenschaften mit den für die Anilotinsäure angegebenen übereinstimmten, und welche namentlich mit Eisenoxydlösungen blutrothe Färbung gab; das mit der so erhaltenen Säure dargestellte Silbersalz ergab die Zusammensetzung des nitrosalicyls. Silberoxydes $AgO, C_{14}H_4(NO_4)O_5$. Major hält hiernach die Anilotinsäure für identisch mit der Nitrosalicylsäure; zu beachten ist indefs, dafs Piria selbst die Nitrosalicylsäure, als eine von der Anilotinsäure verschiedene Säure, unter den Einwirkungsproducten der Salpetersäure auf Salicin nennt.

Bertagnini (1) hat Untersuchungen über das *Phillyrin* (2), den krystallinischen Bestandtheil der Rinde der Phillyrea, ausgeführt. Er stellte es dar durch Behandlung des Decocts dieser Rinde mit Bleioxyd oder mit Kalk und angemessenes Abdampfen der Flüssigkeit, aus welcher sich dann nach einiger Zeit das Phillyrin krystallinisch ausschied. Im reinen Zustande ist es fast geschmacklos; seine Zusammensetzung ist $C_{54}H_{34}O_{22} + 3 HO$ (die 3 Aeq. Krystallwasser entweichen bei 50 bis 60°). Es löst sich sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether; seine Lösungen werden durch die von Metallsalzen nicht gefällt. Ammoniak und die fixen Alkalien wirken auf Phillyrin nicht ein. Mineralsäuren (verdünnte Salzsäure z. B. beim Kochen) spalten das Phillyrin in eine sich in Tröpfchen ausscheidende harzartige Substanz und Traubenzucker; auch wenn das Phillyrin der Milchsäuregährung unterworfen wird, deren es fähig ist, scheidet sich die harzartige Substanz, welche Bertagnini als *Phillygenin* bezeichnet, aus (Synaptase ist ohne Einwirkung Phillyrin.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCII, 109; Pharm. Centr. 1855, 124; Phil. Mag. [4] IX, 78; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 351; J. pharm. [3] XXVII, 158. — (2) Repert. Pharm. [2] VIII, 323; Berzelius' Jahresber. XVII, 306.

Phillyrin. auf das Phillyrin). Das reine Phillygenin krystallisirt leicht und bildet eine rein weifse, perlglänzende Masse, löst sich nicht in kaltem, sehr wenig in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und in Aether; es wird durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt; seine Zusammensetzung ist $C_{42}H_{24}O_{12}$. Das Phillyrin ist somit dem Salicin ähnlich constituirt, und spaltet sich entsprechend wie dieses:



$$C_{42}H_{24}O_{12} + C_{12}H_{12}O_{12} = C_{54}H_{34}O_{22} + 2\ HO$$
Phillygenin Traubenzucker Phillyrin

$$C_{14}H_{8}O_{4} + C_{12}H_{12}O_{12} = C_{26}H_{18}O_{14} + 2\ HO$$
Saligenin Traubenzucker Salicin.

Bertagnini hebt noch hervor, dafs das Phillygenin mit dem Saligenin polymer ist. — Das Phillyrin wird bei Einwirkung von Chlor oder Brom zu chlor- oder bromhaltigen Substitutionsproducten, welche in Nadeln krystallisiren und weniger löslich sind als das Phillyrin, übrigens durch Säuren oder bei der Milchsäuregährung in entsprechender Weise (zu Traubenzucker oder Zersetzungsproducten desselben und Substitutionsproducten des Phillygenins) gespalten werden. Bei Einwirkung kalter verdünnter Salpetersäure auf das Phillyrin entsteht eine aus gelben seideartigen Krystallen bestehende Masse; bei Anwendung concentrirterer Säure ein anderes, in krystallinischen Körnern sich ausscheidendes Product; bei Anwendung kochender concentrirter Säure entwickeln sich Kohlensäure und salpetrige Dämpfe, und in der Flüssigkeit sind Oxalsäure und ein gelbes, in glänzenden Blättchen krystallisirendes Product enthalten.

Aesculin. Wir haben im vorhergehenden Jahresberichte (1) die Untersuchungen von Rochleder und Schwarz über das Aesculin besprochen, welche u. a. darlegten, dafs dieser Körper durch die Einwirkung von Säuren oder von Emulsin zu Zucker und einer als Aesculetin bezeichneten Substanz zerfällt. Dasselbe fand auch Zwenger bei der

(1) Jahresber. f. 1858, 550 ff.

Untersuchung des Aesculins; letzterer kam indessen zu andern Resultaten bezüglich der Zusammensetzung des Aesculins und des Aesculetins. Aesculin.

Zwenger (1) untersuchte Aesculin, welches nach Trommsdorff's Verfahren (2) vermittelst Weingeist aus der Rinde der Rofskastanie gewonnen und zur völligen Reindarstellung so oft wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt worden war, bis es beim Trocknen völlig weifs blieb. Das so gereinigte Aesculin ist eine blendend weifse, aus sehr kleinen nadelförmigen Krystallen bestehende Masse, geruchlos, etwas bitter schmeckend und schwach sauer reagirend. Es schmilzt bei etwa 160° unter Wasserverlust zu einer farblosen durchsichtigen Masse, die beim Erkalten amorph erstarrt; mit Wasser übergossen nimmt das geschmolzene Aesculin rasch Wasser auf und wird es wieder zu gewöhnlichem krystallinischem Aesculin. Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt wird das Aesculin beim Erkalten krystallinisch; es hat alsdann eine Zersetzung stattgefunden (vgl. S. 634). Bei dem Verbrennen auf Platinblech zeigt es deutlich den Geruch nach verbranntem Zucker und hinterläfst es schwer verbrennbare Kohle; bei der trocknen Destillation zeigt sich im Retortenhals eine geringe Menge gelbgefärbter Krystalle von Aesculetin. Durch basisch-essigs. Bleioxyd wird aus der Lösung des Aesculins ein blafsgelbes Pulver gefällt; diese Bleioxydverbindung wird aber schon beim Auswaschen mit Wasser oder mit Weingeist zersetzt, unter fortwährender Auflösung von Aesculin. Andere Metallsalze werden durch das Aesculin nicht gefällt. Dem bei 100° getrockneten Aesculin legt Zwen-

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 63; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 489; J. pr. Chem. LXII, 282; Chem. Gaz. 1854, 301. Zwenger theilt mit, dafs aus dem weingeistigen Extract der Rinde des Seidelbastes (*Daphne Mezereum*) unter gewissen Umständen ein dem Aesculin ähnlicher indifferenten Körper erhalten wird, dessen Lösung auch im reflectirten Lichte blaue Färbung zeigt. — (2) Arch. Pharm. [2] XVI, 206; Berzelius' Jahresber. XVI, 288.

Aesculin. ger nach seinen Analysen die Formel $C_{76}H_{46}O_{52}$ bei (Rochleder und Schwarz hatten dafür die Formel $C_{42}H_{24}O_{26}$ angenommen), dem vorsichtig geschmolzenen die Formel $C_{76}H_{41}O_{47}$. — Wird eine Auflösung von Aesculin in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure einige Zeit hindurch gekocht, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle des von Rochleder und Schwarz als *Aesculetin* bezeichneten Körpers ab. Zwenger fand es für die Darstellung des Aesculetins am vortheilhaftesten, die warm bereitete Lösung von Aesculin in ziemlich concentrirter Salzsäure (1) einige Zeit im Kochen zu erhalten, wo die Flüssigkeit, wenn sie einigermafsen gesättigt gewesen, zu einem weifsen oder wenig gefärbten krystallinischen Brei erstarrt; diesen dann mit kaltem Wasser zu verdünnen, das Aesculetin mit Wasser auszuwaschen, in warmem Weingeist zu lösen, die Lösung mit essigs. Bleioxyd zu fällen, den gelben gelatinösen Niederschlag von Aesculetin-Bleioxyd mit Weingeist und dann mit Wasser kochend auszuwaschen, ihn in kochendem Wasser vertheilt mittelst Schwefelwasserstoff zu zersetzen, die Flüssigkeit von dem Schwefelblei kochend abzufiltriren, und das bei dem Erkalten des Filtrats sich ausscheidende Aesculetin nochmals umzukrystallisiren. Das Aesculetin krystallisirt aus der wässerigen Lösung in sehr feinen glänzenden Nadeln. Es löst sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in warmem Alkohol, schmeckt bitter und etwas kratzend, reagirt nicht sauer; bei 100° verliert es Wasser unter gelblicher Färbung, dasselbe zeigt sich im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure; es schmilzt bei hoher Temperatur (über 270°) zu einer ölartigen, durch theilweise Zersetzung gelblichen oder bräunlichen Flüssigkeit, die bei dem Erkalten krystallinisch erstarrt, und verflüchtigt sich vor und bei dem Schmelzen theilweise; bei der trockenen

(1) Schwefelsäure eignet sich weniger, weil sie beim Erhitzen leicht weiter gehende Zersetzung bewirkt.

Destillation wird es gröfstentheils zerstört und nur weniges verflüchtigt sich unzersetzt. Die kalte wässerige Lösung des Aesculetins ist im durchfallenden Lichte farblos, die kochend gesättigte schwach gelblich; im reflectirten Lichte zeigen diese Lösungen, auch bei vollständiger Abwesenheit von Aesculin, schwachblaue Färbung. Die Lösung des Aesculetins wird durch Alkalien, alkalische Erden und kohlens. Alkalien intensiv gelb gefärbt, ohne dafs indessen bestimmte Verbindungen gebildet zu werden scheinen; salpeters. Silberoxyd wird in der Kälte langsam, in der Wärme schnell reducirt; alkalische Kupferoxydlösung wird bei dem Kochen zu Kupferoxydul reducirt; mit Eisenchlorid und Eisenoxydsalzen überhaupt (schon durch eisenhaltiges Filtrirpapier) wird eine intensiv grüne Färbung hervorgebracht, die auf Zusatz freier Säure verschwindet (Eisenoxydulsalze bringen die Färbung nicht hervor). Durch concentrirte Salzsäure wird das Aesculetin nicht zersetzt; durch Salpetersäure zu Oxalsäure; durch concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen zerstört. Dem bei 100° getrockneten Aesculetin giebt Zwenger nach seinen Analysen die Formel $C_{64}H_{22}O_{28}$ (Rochleder und Schwarz hatten dafür die Formel $C_{18}H_6O_8$ aufgestellt), das lufttrockne ist $C_{64}H_{27}O_{33}$. Essigs. Bleioxyd fällt aus einer Lösung von Aesculetin einen hellgelben gelatinösen Niederschlag, nach dem Trocknen bei 100° eine dunkelgefärbte spröde Masse von der Zusammensetzung $C_{64}H_{15}O_{21}$, 7 PbO (die aus wässeriger wie die aus weingeistiger Aesculetinlösung gefällte Verbindung ergab diese Zusammensetzung). — Neben dem Aesculetin entsteht bei der Einwirkung von Säuren auf Aesculin Zucker, welcher, wenn Schwefelsäure angewendet wurde, nach dem Ausscheiden des Aesculetins und Behandlung der verdünnten Flüssigkeit mit kohlens. Baryt im Filtrat enthalten ist; er reducirt aus einer alkalischen Lösung von Kupferoxyd leicht Kupferoxydul, und ist der weingeistigen Gährung fähig. Zwenger ist der Ansicht, dafs das (geschmolzene) Aesculin in gleiche Aequi-

Aesculin.

valente (gewässertes) Aesculetin und Traubenzucker zerfalle ($C_{76}H_{41}O_{47} = C_{64}H_{27}O_{33} + C_{12}H_{14}O_{14}$). Er fand noch, dafs das Aesculin schon beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in Aesculetin und (sich weiter zersetzenden) Zucker zerfällt.

Rochleder (1) betrachtet die von Zwenger für Aesculin und Aesculetin gegebenen Formeln als unwahrscheinlich; er hebt hervor, dafs die von ihm und Schwarz direct bestimmten Mengen von Zucker und Aesculetin, die aus einer gewissen Menge Aesculin erhalten werden, mit Zwenger's Betrachtungsweise in Widerspruch stehen, und er theilt mit, dafs das tagelang bei 100° getrocknete Aesculin denselben Kohlenstoffgehalt besitzt, wie ihn Zwenger im geschmolzenen Aesculin gefunden. Rochleder macht noch einige vorläufige Angaben über Umwandlungsproducte des Aesculins, welche er bei der Untersuchung der Einwirkung des zweifach-schwefligs. Ammoniaks auf Aesculin erhielt. Wir werden nach dem Erscheinen der ausführlicheren Abhandlung auf die hier gewonnenen Resultate zurückkommen.

Saponin; Senegin. Fremy (2) hatte aus dem in den Früchten der Rofskastanie enthaltenen und als Saponin betrachteten Bestandtheil durch Erwärmen mit Wasser bei Gegenwart von Säuren oder von Alkalien einen als Aesculinsäure bezeichneten Körper erhalten, welchem er die Formel $C_{52}H_{46}O_{24}$ beilegte. Wie im vorhergehenden Jahresberichte, S. 554 mitgetheilt wurde, fanden Rochleder und Schwarz für das aus der Wurzel von *Gypsophila Struthium L.* dargestellte Saponin, dafs es durch die Einwirkung verdünnter Säuren in der Wärme zu einem Kohlehydrat und einer als Chinovasäure betrachteten Substanz gespalten wird; sie drückten die Zusammensetzung der hier in Betrachtung kommenden

(1) Wien. Acad. Ber. XIII, 169; J. pr. Chem. LXIV, 29; Pharm. Centr. 1854, 722. — (2) Ann. ch. phys. [2] LVIII, 101; Berzelius' Jahresber. XVI, 201.

Saponin; Senegin.

Körper (nach dem Trocknen bei 100°) und die Spaltung des Saponins aus durch die Gleichung $C_{24}H_{20}O_{14} = C_{12}H_9O_3 + C_{12}H_{11}O_{11}$. Auch Overbeck und Bolley haben jetzt diese Spaltung des Saponins untersucht, kamen aber bezüglich der Zusammensetzung des Saponins und der Spaltungsproducte zu widersprechenden Resultaten.

A. Overbeck (1) untersuchte das aus der Wurzel der *Saponaria officinalis L.* durch Auskochen mit 80procentigem Weingeist, Auspressen der bei dem Erkalten des Decocts ausgeschiedenen weifsen Flocken, Entziehen des beigemengten Fetts durch wiederholte Behandlung mit Aether, und weiteres Reinigen durch Digeriren der weingeistigen Lösung mit Thierkohle dargestellte Saponin. Dasselbe schied sich bei langsamem Verdunsten der weingeistigen Lösung als eine weifse, leicht zerreibliche Masse ab, die bei 100° getrocknet eine von Overbeck durch die Formel $C_{42}H_{38}O_{30}$ ausgedrückte Zusammensetzung ergab (gefunden 46,5 bis 47,2 pC. Kohlenstoff, 7,0 bis 7,8 pC. Wasserstoff). Bei dem Erwärmen der mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure versetzten wässerigen Saponinlösung scheidet sich eine Gallerte aus, welche Overbeck durch Digeriren der weingeistigen Lösung mit Thierkohle zu reinigen versuchte; dieser Körper, für welchen Overbeck den Namen *Saporetin* vorschlägt, blieb beim Verdunsten der weingeistigen Lösung in hornartigen Blättchen zurück, und Overbeck stellt für ihn (nach dem Trocknen bei 100°) die Formel $C_{18}H_{14}O_6$ auf (gefunden 63,3 pC. Kohlenstoff und 8,8 pC. Wasserstoff). Neben dieser Gallerte entsteht bei der Einwirkung der Säuren auf das Saponin auch Traubenzucker, welchen Overbeck, nach Beseitigung der Schwefelsäure aus dem Filtrat mittelst kohlens. Baryts und freiwilligem Verdunsten der Flüssigkeit, krystallinisch erhielt. Wie Overbeck glaubt, zerfällt das Saponin zu Saporetin und Traubenzucker entspre-

(1) Arch. Pharm. [2] LXXVII, 184.

Saponin; Senegin. chend der Gleichung $C_{42}H_{38}O_{30} = C_{18}H_{14}O_{6} + C_{24}H_{24}O_{24}$; doch betrachtet er selbst diese Formeln noch nicht als endgültig festgestellt.

Bolley (1) hat, veranlafst durch die Uebereinstimmung in den Eigenschaften, welche für das Saponin und für das von Gehlen in der Wurzel von *Polygala senega* entdeckte, von Quevenne (2) näher untersuchte Senegin angegeben sind, beide Körper einer vergleichenden Untersuchung unterworfen; Bussy's Analyse des Saponins und Quevenne's Analyse des Senegins hatten diese beiden Substanzen als verschieden zusammengesetzte betrachten lassen. Bolley bereitete das Senegin nach Quevenne's Verfahren aus dem officinellen *Extractum Senegae* durch Fällen mit einfach-essigs. Bleioxyd, Filtriren, Auswaschen, Zerlegen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Filtriren, Abdampfen, Aufnehmen in heifsem Alkohol, Verdunsten, Schütteln mit Aether, Lösen des nicht von Aether aufgenommenen Theils in Wasser, Fällen mit basisch-essigs. Bleioxyd, Filtriren, Auswaschen, Vertheilen des Niederschlags in Wasser, Zerlegen durch Schwefelwasserstoff, Filtriren, Abdampfen, Aufnehmen in kochendem Weingeist und Erkaltenlassen der Lösung; das so erhaltene Präparat hatte die von Quevenne für Senegin angegebenen Eigenschaften, zeigte indessen immer eine schwach graugelbliche Färbung und war nicht frei von Aschenbestandtheilen (welche mindestens 1 pC. betrugen) zu erhalten. Das Saponin bereitete er nach Bussy's Verfahren durch Auskochen der (zweckmäfsig entschälten) zerkleinerten Seifenwurzel mit 85procentigem Weingeist und Erkaltenlassen der heifs filtrirten Flüssigkeit, wo sich das Saponin ausschied; dasselbe war ganz weifs, enthielt aber auch noch Aschenbestandtheile (doch weniger als das Senegin). Beide

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 211; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 659; J. pr. Chem. LXIII, 92. — (2) J. pharm. [2] XXII, 449; XXIII, 270; Berzelius' Jahresber. XVII, 309; XVIII, 394.

Saponin; Senegin.

Präparate zeigten geringe Löslichkeit in kaltem, gröfsere in heifsem Wasser, Schäumen der Lösung, Löslichkeit in Weingeist (dieselbe nimmt mit dem Wassergehalt und der Temperatur des Weingeists zu), Unlöslichkeit in Aether, schwach süfslichen, dann schwach kratzenden und bitterlichen Geschmack, und die Eigenthümlichkeit zum Niefsen zu reizen. Das Senegin ergab (bei 100° getrocknet) 52,8 bis 53,0 pC. Kohlenstoff und 6,05 bis 6,15 pC. Wasserstoff, das Saponin 48,5 u. 48,6 pC. Kohlenstoff und 6,8 u. 6,7 pC. Wasserstoff; Bolley berechnet für ersteres die Formel $C_{36}H_{24}O_{20}$, für letzteres die Formel $C_{36}H_{28}O_{24}$, wonach beide Körper um die Elemente des Wassers verschieden zusammengesetzt wären. Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure in der Wärme wurden beide Körper zu einem süfsschmeckenden, alkalische Kupferoxydlösung reducirenden Kohlehydrat und einer in weifslichen Flocken sich abscheidenden Substanz zersetzt; letztere, für welche Bolley die Bezeichnung *Sapogenin* vorschlägt, ergab aus Saponin dargestellt 59,7 u. 60,3 pC. Kohlenstoff und 7,5 und 7,7 pC. Wasserstoff, aus Senegin dargestellt 59,2 pC. Kohlenstoff und 7,7 pC. Wasserstoff, und Bolley berechnet dafür die Formel $C_{24}H_{18}O_{10}$. Er stellt vorläufig für die Zersetzung des Senegins zu Sapogenin und Kohlehydrat die Gleichung auf : $2\ C_{36}H_{24}O_{20} + 10\ HO = C_{24}H_{18}O_{10} + 4\ C_{12}H_{10}O_{10}$; die Menge des sich bildenden Kohlehydrats direct zu bestimmen, gelang nicht. Das Sapogenin scheint bei länger dauernder Einwirkung von Säure in der Wärme sich weiter zu verändern. Quevenne's Angabe, es verhalte sich das Senegin bei längerer Einwirkung starker Salzsäure anders, als das Saponin, fand Bolley nicht bestätigt; auch das Letztere lieferte eine gelatinöse, mit Wasser auswaschbare Masse. Gegen Metallsalze verhalten sich das Sapogenin aus Saponin und aus Senegin ganz einerlei; es werden gefällt : basisch-essigs. Bleioxyd, einfach-essigs. Bleioxyd wenig, Barytsalze, Eisenoxydsalze, Silberoxyd- und Quecksilberoxydsalze.

In einer späteren Mittheilung (1) hat Bolley, nach Einsicht der Untersuchungen von Rochleder und Schwarz und von Overbeck, die Widersprüche in den von den einzelnen Chemikern erhaltenen Resultaten erörtert. Eine Entscheidung, welche Ansichten und Formeln als die richtigen zu betrachten sind, ist daraus nicht hervorgegangen.

Peucedanin (Imperatorin). R. Wagner (2) hat gefunden, dafs das von Osann (3) aus der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* erhaltene, von Wackenroder (4) und von F. Döbereiner (5) untersuchte Imperatorin und das in der Wurzel von *Peucedanum officinale* enthaltene Peucedanin (6) identisch sind. Schon die bisher vorliegenden Angaben über diese beiden Substanzen ergaben eine grofse Aehnlichkeit der Eigenschaften, und Wagner's Versuche haben die Verschiedenheiten, welche für beide Körper zu existiren schienen, beseitigt. Zur Darstellung des Imperatorins wendete Wagner mit Vortheil das Verfahren an, alte Imperatoriawurzel (frische scheint jenen Bestandtheil nicht zu ergeben) mit 75procentigem Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur auszuziehen, den Auszug bei etwa 60° zu concentriren, bis er sich bei ruhigem Stehen in zwei Schichten, eine untere hellbraune wässerige und eine obere braune harzartige scheidet, letztere in einer Porcellanschale ausgebreitet stehen zu lassen, wo sie nach einigen Tagen zu einer körnigen krystallinischen Masse wird, diese zwischen Fliefspapier auszupressen (wobei ein dem Leinöl ähnliches fettes Oel entfernt wird), mit Kalkmilch zu kochen und die entstehende Kalkverbindung wieder mit Essigsäure zu zersetzen (hierbei wird das

(1) Ann. Ch. Pharm. XCI, 117; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 253. — (2) J. pr. Chem. LXII, 275; N. Jahrb. Pharm. II, 83; Pharm. Centr. 1854, 690; vorläufige Anzeige der Resultate J. pr. Chem. LXI, 503; Pharm. Centr. 1854, 495. — (3) Repert. Pharm. XXXIX, 26. — (4) Arch. Pharm. XXXVII, 341; Berzelius' Jahresber. XII, 273. — (5) Ann. Ch. Pharm. XXVIII, 288; Berzelius' Jahresber. XIX, 546. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1849, 475.

Präparat von einem Bestandtheil befreit, welcher ihm einen brennenden Geschmack mittheilt), und das ausgeschiedene Imperatorin aus kaltem Alkohol umzukrystallisiren. Dieselbe Methode wendete er auch mit Vortheil zur Darstellung von Imperatorin an. Für das Imperatorin (bei 60° getrocknet) fand er dieselbe Zusammensetzung, welche sich für das Peucedanin ergeben hatte, $C_{24}H_{12}O_6$. Noch giebt Wagner an, dafs das Peucedanin beim Behandeln mit weingeistiger Kalilösung zu Angelicasäure und Oreoselin zerfällt :



$$C_{24}H_{12}O_6 + KO, HO = KO, C_{10}H_7O_3 + C_{14}H_6O_4$$

Peucedanin — Angelicas. Kali — Oreoselin.

C. Bertram (1) hat weitere Mittheilungen über die Darstellung des Santonins gemacht. — Hautz (2) spricht sich dafür aus, das Santonin als eine Säure zu betrachten, da dasselbe nach seinen Versuchen bei dem Kochen mit wässerigem kohlens. Natron aus diesem die Kohlensäure austreibt. — Banfi (3) untersuchte die Zersetzung des Santonins durch Kali. Bei Zusatz des Santonins zu schmelzendem Kali tritt intensive Röthung und dann dunklere Färbung ein, unter Entwicklung eines brennbaren Gases; die Masse gab bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Ausscheidung einer harzartigen Substanz (anscheinend unzersetztes Santonin) und bei der Destillation eine saure Flüssigkeit, welche Ameisensäure, Propionsäure und wahrscheinlich auch Essigsäure enthielt. In der Voraussetzung, die Essigsäure und die Propionsäure möchten secundäre Zersetzungsproducte zuerst gebildeter Angelicasäure sein (4), untersuchte Banfi, ob sich letztere Säure zuerst aus dem Santonin bei Einwirkung von Kali bilde, doch ohne Erfolg. Santonin.

Stenhouse (5) fand in dem s. g. japanischen Pfeffer, der Frucht von *Xanthoxylum piperitum* De Candolle (*Fa-* Xanthoxylin.

(1) Zeitschr. Pharm. 1854, 52; vgl. Jahresber. f. 1853, 555. — (2) J. pr. Chem. LXII, 315. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCI, 112; J. pr. Chem. LXIV, 35. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 432. — (5) Phil. Mag. [4] VII, 28; Pharm. J Trans. XIII, 423; Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 251; J. pr. Chem. LXI, 497; Pharm. Centr. 1854, 267.

Xanthoxylin. *gara piperita* Linné), einen eigenthümlichen krystallinischen Bestandtheil, welchen er als *Xanthoxylin* bezeichnet. Dieser Bestandtheil schied sich aus dem concentrirten weingeistigen Extract des japanischen Pfeffers in Krystallen aus, welche durch eine harzartige Substanz dunkelgefärbt waren; diese Verunreinigung konnte durch Waschen der Krystalle mit kalter Ammoniakflüssigkeit beseitigt und das Xanthoxylin dann durch Umkrystallisiren aus Aether oder einer Mischung von Weingeist und Aether rein erhalten werden. Die Krystalle sind nach W. H. Miller's Bestimmung monoklinometrisch, mit den Flächen 0 P . ∞ P . (∞ P ∞) . (P ∞) und den Winkeln ∞ P : (∞ P ∞) = 121°10', ∞ P : 0 P = 83°30', (P ∞) : 0 P = 127°10'; sie spalten leicht parallel (∞ P ∞) und parallel 0 P. Das Xanthoxylin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether (die Lösungen reagiren neutral), von aromatischem und harzartigem Geschmack. Bei 100° getrocknet ergab es 61,1 pC. Kohlenstoff und 6,5 bis 6,8 pC. Wasserstoff; es enthält auch eine kleine Menge Stickstoff, welche bei mangelndem Material nicht genauer bestimmt werden konnte, zeigt jedoch keine basischen Eigenschaften.

Asparagin. Reinsch (1) hatte angegeben, in der Wurzel der gemeinen Akazie (*Robinia pseudacacia*) sei eine eigenthümliche, von ihm als *Robiniasäure* bezeichnete Säure enthalten. Hlasiwetz (2) versuchte diese darzustellen. Aus dem wässerigen, zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampften Decoct der Wurzel schieden sich bei ruhigem Stehen allerdings Krystalle aus, welche aber nicht, wie nach Reinsch's Angabe zu erwarten war, das Ammoniaksalz einer besonderen Säure waren, sondern mit Bestimmtheit als Asparagin nachgewiesen wurden.

(1) Repert. Pharm [2] XXXIX, 198; Berzelius' Jahresber. XXVI, 524. — (2) Wien. Acad. Ber. XIII, 526; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 64.

O. Stein (1) hat die Wasseraufnahme verschiedener Samen beim Keimungsprocesse untersucht; die in Wasser gelegten Samenkörner nahmen in 24 bis 48 Stunden (wo das Maximum der Wasseraufnahme einzutreten schien) 22 bis 116 pC. ihres Gewichts an Wasser auf. — Vogel d. j. (2) hat Boussingault's Bemerkung, dafs sich bei dem Keimen neben Kohlensäure wahrscheinlich auch Kohlenoxyd entwickle, durch Versuche unterstützt, bei welchen Luft, die mit keimender Gerste in Berührung gewesen und dann von Kohlensäure vollständig befreit worden war, mit Sauerstoffgas gemischt durch eine glühende Röhre geleitet wurde; es bildete sich hierbei stets eine neue Menge Kohlensäure.

Pflanzenchemie. Keimen.

J. H. Gladstone (3) fand bestätigt, dafs Anwesenheit von Sauerstoffgas für die Einleitung des Keimungsprocesses nothwendig ist.

Einflufs des Lichts auf die Pflanzenentwicklung.

Gladstone beschreibt auch die Resultate von Versuchen, welche über den Einflufs des Lichts und der verschiedenen Strahlen auf die Entwicklung von Pflanzen angestellt wurden. Bei Hyacinthen bedingte die Abwesenheit von Licht eine rasche und reichliche Entwicklung dünner Wurzeln; die Bildung von Chlorophyll wurde verhindert, das Wachsthum der Pflanze im Ganzen und die Bildung der Blumen-Farbstoffe nicht erheblich beeinträchtigt. Theilweiser Abschlufs des Lichts zeigte denselben Erfolg in etwas gemindertem Grade, und begünstigte die Absorption von Wasser; Abschlufs der chemisch wirkenden Strahlen unter diesen Umständen änderte Nichts an diesen Resultaten. Wirkten nur die erwärmenden Strahlen auf die Pflanze ein, so entwickelten sich nur wenig Wurzeln von gröfserer Länge und die Pflanze gedieh schlecht; unter dem Einflufs nur der leuchtenden Strahlen war auch die Wurzelbildung beeinträchtigt und die Absorption von Wasser vermindert; unter

(1) J. pr. Chem. LXIII, 49; Pharm. Centr. 1854, 825. — (2) J. pharm. [3] XXV, 255. — (3) Chem. Gaz. 1854, 417; Pharm. Centr. 1855, 17; Instit. 1854, 415.

dem Einflufs nur der chemisch wirkenden Strahlen entwickelten sich die Pflanzen gut. — Bei Versuchen mit Waizen und Erbsen wurden nicht ganz übereinstimmende Resultate erhalten; bei beiden indessen begünstigte der Abschlufs der chemisch wirkenden Strahlen die erste Keimung und die Entwicklung der Wurzel.

Wurzelabsorption. Herth (1) hat einige Versuche über das Verhalten der Wurzeln verschiedener Pflanzenspecies zu Salzlösungen angestellt. Er liefs unter möglichst gleichen Umständen Pflanzen von *Veronica Beccabunga* und von *Veronica Anagallis* 6 bis 7 Tage lang in Wasser stehen, welches kleine Mengen (0,04 pC. von jedem Salz) schwefels. Kali und Chlorkalium enthielt, und untersuchte dann die rückständige Flüssigkeit. Nach der Absorption war die rückständige Flüssigkeit (auch nach Berücksichtigung der stattgehabten Verdunstung) etwas concentrirter, so dafs also die Pflanzen noch verdünntere Flüssigkeit, als die dargebotene, aufgenommen hatten; es wurde entschieden mehr Chlorkalium als schwefels. Kali absorbirt; beide Pflanzenarten schienen gleich viel schwefels. Kali zu absorbiren, die *Veronica Beccabunga* aber etwas mehr Chlorkalium als die *Veronica Anagallis.*

Pflanzenathmen. F. Unger (2) hat weitere Untersuchungen über das Verhalten der Pflanzen zu umgebenden gasförmigen Substanzen ausgeführt. In einer ersten Abtheilung sucht er die Menge der in den Intercellulargängen der Pflanzen enthaltenen Luft zu bestimmen, durch Abwägen von Pflanzentheilen in der Luft und dann in Wasser vor und nach dem Austreiben des ganzen Luftgehalts (die Pflanzentheile wurden in Wasser eingetaucht unter den Recipienten einer Luftpumpe gebracht und die Luft ausgepumpt). Wir kön-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 334; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 242; Instit. 1854, 252. — (2) Wien. Acad. Ber. XII, 367; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 692.

nen hier die Einzelresultate der zahlreichen Versuche nicht aufnehmen, sondern führen nur das von Unger gezogene allgemeinere Resultat an, dafs im Allgemeinen der Luftgehalt der Blätter zu 21 pC. oder nahezu $\frac{1}{4}$ ihres Volums zu setzen sei. — In einer zweiten Abtheilung handelt er über den Einflufs der atmosphärischen Luft auf die mit ihr eingeschlossenen grünenden Pflanzentheile. Er kommt hier zu den Schlufsfolgerungen : Eingeschlossene Pflanzen nehmen bei Ausschlufs des directen Sonnenlichts stets Sauerstoff aus der Atmosphäre auf, sie machen aber in der Quantität der Aufnahme keinen Unterschied zwischen völliger Dunkelheit und dem zerstreuten Tageslichte; die Aufnahme des Sauerstoffs ist bei solchen Pflanzen am Anfange am stärksten, nimmt fortwährend, aber unregelmäfsig ab, und endet mit der beinahe gänzlichen Consumtion des Sauerstoffes; der Aufnahme des Sauerstoffs entspricht nicht immer eine eben so rasche Ausscheidung von Kohlensäure, so wie diese nicht immer von der Gröfse der gleichzeitig erfolgten Aufnahme des Sauerstoffs abhängig ist. Er fand weiter, dafs die Blattflächen in Bezug auf Aufnahme des Sauerstoffs und Abgabe der Kohlensäure sich nicht gleich verhalten, sondern dafs die Unterseite derselben wie bei der Transpiration auch hier die wirksamere ist. — In einer dritten Abtheilung beschreibt Unger Versuche über die Function der Luftwurzeln der Pflanzen. Auch hier können wir nur Unger's Schlufsfolgerung mittheilen : dafs eine Ernährung der Pflanzen lediglich durch die atmosphärische Luft nicht nur möglich, sondern dafs die Substanzzunahme selbst unter den ungünstigsten Verhältnissen nicht unbeträchtlich sei.

Pflanzenathmen.

Die Frage, ob bei der Entwicklung der Pflanzen Stickstoff aus der atmosphärischen Luft assimilirt werde, und namentlich ob der freie Stickstoff der Luft der Assimilirung fähig sei, ist in den letzten Jahren vielfach erörtert worden; dafür, dafs der freie Stickstoff aus der Luft bei der Vege-

Assimilation des Stickstoffs.

41 *

Assimilation des Stickstoffs.

tation direct assimilirt werde, hatte sich namentlich Ville (1) ausgesprochen. Zu anderen Resultaten ist Boussingault bei umfangreichen Untersuchungen gekommen, von welchen wir hier nur die allgemeineren Resultate mittheilen können, bezüglich des Details der Versuche und der angewendeten Apparate auf die Abhandlungen selbst verweisend.

In einer ersten Abhandlung (2) über diesen Gegenstand erinnert Boussingault zunächst an frühere Untersuchungen dieser Frage, namentlich an frühere Versuche von ihm selbst, wo bei der Entwicklung von Pflanzen in einem stickstofffreien Boden allerdings mitunter eine Zunahme des Stickstoffgehalts (mehr Stickstoff in den geernteten Pflanzen als in dem angewendeten Samen) sich gezeigt hatte; die Pflanzen waren bei diesen Versuchen in freier Luft gewachsen, und es blieb unentschieden, ob hier freier Stickstoff aus der Luft oder Stickstoff aus dem in der Atmosphäre in geringer Menge enthaltenen Ammoniak assimilirt worden sei. Die neueren, 1851 bis 1853 angestellten Versuche Boussingault's, welche in dieser Beziehung zur Entscheidung führen sollten, wurden in folgender Art angestellt. Samenkörner wurden in einen Boden gesäet, welcher keine Spur organischer Substanz enthielt (in gewaschenen und geglühten Bimsstein, welchem eine gewisse Menge Asche von Stalldünger und von ähnlichen Samenkörnern, wie die ausgesäeten waren, zugemischt war); der Boden war mit ammoniakfreiem Wasser angefeuchtet. Bei den ersten 5 Versuchen wuchsen die Pflanzen unter einer Glasglocke, welche mit verdünnter Schwefelsäure abgesperrt war; bei den späteren Versuchen waren die Pflanzen in grofse Glasballons luftdicht eingeschlossen. Die abgeschlossene Atmosphäre,

(1) Jahresber. f. 1850; 550; f. 1852, 672. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLI, 5; im Ausz. Compt. rend. XXXVIII, 580; Pharm. Centr. 1854, 385; J. pr. Chem. LXII, 108; Anzeige der Resultate Instit. 1854, 114; Arch. ph. nat. XXVI, 118. Vgl. Dumas' Bemerkungen Compt. rend. XXXVIII, 606; J. pr. Chem. LXII, 120.

welche den Boden und später die Pflanze umgab, war kohlensäurehaltig (sie enthielt bis zu 8 pC. Kohlensäure). In jedem Versuche wurden nur wenige Samenkörner gesäet, und jedes derselben gab eine Pflanze (nur bei dem vorletzten Versuch kamen von 13 Körnern nur 3 Pflanzen bis zu weiterer Entwicklung; bei dem letzten Versuch wurden noch einige Körner, deren Keimfähigkeit durch Eintauchen in siedendes Wasser zerstört war, dem Boden zugegeben, um den Einflufs der Anwesenheit stickstoffhaltiger Substanzen im Boden kennen zu lernen). Der Stickstoffgehalt der ausgesäeten Körner war durch das Gewicht derselben und die wiederholte Analyse ähnlicher, zu gleicher Zeit gewogener Körner derselben Art bekannt. An dem Ende eines jeden Versuchs wurde der Stickstoffgehalt der ganzen Ernte und des Bodens bestimmt. Die Vegetation der Pflanzen, welche in abgeschlossener Luft und in einem Boden wuchsen, der an Stickstoff nur den in den Samenkörnern selbst zugeführten enthielt, scheint im Wesentlichen stets denselben Character gezeigt zu haben. In den ersten Tagen war sie kräftig, später gedrückt. Die zuerst entwickelten Blätter welkten nach einiger Zeit und fielen ab; dafür entwickelten sich andere, welche sich dann ebenso verhielten, und die Vegetation scheint auf einen Punkt zu gelangen, wo sie stationär wird und das sich neu Entwickelnde auf Kosten des Absterbenden lebt. Zu dieser Zeit wurden die Versuche stets beendigt. Manchmal schritt die Entwicklung der Pflanzen bis zum Blühen vor, aber wie es scheint niemals bis zur Fruchtbildung. Einen entschieden günstigen Einflufs auf die Vegetation hatte die Anwesenheit stickstoffhaltiger Bestandtheile in dem Boden (von Samenkörnern, deren Keimfähigkeit zerstört war). Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt; alle Gewichte sind in Grammen ausgedrückt.

Assimilation des Stickstoffs.

Assimilation des Stickstoffs.

Namen der Pflanze	Dauer der Vegetation in Monaten	Zahl der angewendeten Körner.	Gewicht des Samens	Gewicht der geernteten Pflanzen (getrocknet)	Stickstoff in dem Samen	Stickstoff in der Ernte und im Boden	Gewinn oder Verlust an Stickstoff während der Vegetation
Zwergbohne	2	1	0,780	1,87	0,0349	0,0340	— 0,0009
Hafer	2	10	0,377	0,54	0,0078	0,0067	— 0,0011
Bohne	3	1	0,530	0,89	0,0210	0,0189	— 0,0021
Bohne	3	1	0,618	1,13	0,0245	0,0226	— 0,0019
Hafer	2½	4	0,139	0,44	0,0031	0,0030	— 0,0001
Weiſse Lupine	1½	2	0,825	1,82	0,0480	0,0483	+ 0,0003
Weiſse Lupine	2	6	2,202	6,73	0,1282	0,1246	— 0,0036
Weiſse Lupine	1¾	2	0,600	1,95	0,0349	0,0339	— 0,0010
Weiſse Lupine	1½	1	0,343	1,05	0,0200	0,0204	+ 0,0004
Weiſse Lupine	1½	2	0,686	1,53	0,0399	0,0397	— 0,0002
Zwergbohne	2	1	0,792	2,35	0,0354	0,0360	+ 0,0006
Zwergbohne	2½	1	0,665	2,80	0,0298	0,0277	— 0,0021
Kresse	3½	3 10*)	0,008 0,026	0,65	0,0018	0,0018	0,0000
Weiſse Lupine	5	2 8†)	0,627 2,512	5,76	0,1827	0,1697	— 0,0130

*) 10 Pflanzen unter den aus 13 Körnern gekeimten, starben nach Erlangung von 3 bis 4 Centimeter Höhe ab und dienten den 3 überlebenden als Dünger.

†) 8 Körner mit zerstörter Keimfähigkeit waren als Dünger zugesetzt.

Boussingault schlieſst aus diesen Versuchen, daſs bei der Entwicklung der hier genannten Pflanzen Stickstoff aus der Luft *nicht* assimilirt wurde.

Ville (1) hat gegen die Verallgemeinerung dieser Schluſsfolgerung sich ausgesprochen und hält an der Behauptung fest, der freie Stickstoff der Luft werde allerdings zur Ernährung der Pflanzen verwendet. Er stützt sich darauf, daſs der Stickstoffgehalt der Ernten unter normalen Verhältnissen den des angewendeten Düngers um bei weitem mehr übersteige, als man auf Rechnung des durch Regen zugeführten Ammoniaks schreiben könne; er beruft sich auf Versuche von Boussingault und auf eigene, wonach bei der Entwicklung von Pflanzen, welche vor Regen geschützt wuchsen, allerdings Zunahme des Stickstoffgehalts eintrat; er deutet darauf hin, daſs in Boussin-

(1) Compt. rend. XXXVIII, 705. 723; Arch. ph. nat. XXVI, 121; J. pr. Chem. LXII, 121. 183.

gault's neueren Versuchen die Ernte im Vergleich zum Gewicht des Samens nur wenig wog und die Entwicklung der Pflanzen in einem abgeschlossenen und begrenzten Luftraum nicht eine normale gewesen sei. Assimilation des Stickstoffs.

Boussingault hat diesen Einwürfen kürzere Bemerkungen entgegen gehalten (1), und später die Lösung der Hauptfrage noch einmal durch ausgedehnte Reihen von (1854 angestellten) Versuchen in Angriff genommen (2). In dem ersten Theil dieser Abhandlung zeigt Boussingault in Beziehung auf die früheren Versuche, dafs das Abgeschlossensein des Luftraums keineswegs ein Hindernifs für die normale und vollständige Entwicklung der Pflanzen abgiebt, wenn diesen im Uebrigen stickstoffhaltige Nahrungsmittel in genügender Menge zugeführt werden. Er fand, dafs Kresse in gute Gartenerde gesäet in einem luftdicht verschlossenen Glasgefäfse sich eben so gut und selbst noch kräftiger entwickelte, als Kresse, welche in derselben Erde an freier Luft wuchs. — In dem zweiten Theil der Abhandlung beschreibt er eine ausgedehnte Reihe von Versuchen über die Entwicklung von Pflanzen in einer stets erneuerten Atmosphäre. Die Pflanzen befanden sich in einem grofsen aus Glas construirten Apparat, durch welchen mittelst eines Aspirators fortwährend Luft geleitet wurde, die durch Ueberleiten über eine lange Schichte mit Schwefelsäure benetzten Bimssteins von Ammoniak und Staub befreit worden war. Der zugeführten Luft wurde Kohlensäure beigemischt, so dafs die die Pflanzen umgebende Atmosphäre stets 2 bis 3 pC. von diesem Gas enthielt. Die Pflanzen waren wiederum in geglühten Bimsstein gesäet, welchem Asche beigemengt worden war. Das Begiefsen geschah mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser. Wir führen hier nur

(1) Compt. rend. XXXVIII, 717; J. pr. Chem. LXII, 181. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 149; im Ausz. Compt. rend. XXXIX, 601; Instit. 1854, 350; Arch. ph. nat. XXVIII, 385; J. pr. Chem. LXIII, 418; Pharm. Centr. 1854, 849.

Assimilation des Stickstoffs.

das Gesammtresultat an, welches sich aus sämmtlichen Versuchen (2 mit Lupinen, 4 mit Bohnen, 1 mit Kresse) ergab: Ausgesäet wurden 4,780 Grm. Samen, worin 0,227 Stickstoff; geerntet wurden 16,64 Grm. (getrocknete) Pflanzen, worin 0,199 Stickstoff; in dem Boden wurden nach der Ernte gefunden 0,025 Grm. Stickstoff. Der Stickstoffgehalt des Bodens und der Pflanzen (0,025 + 0,199 = 0,224) ist um ein Unerhebliches kleiner als der Stickstoffgehalt des angewendeten Samens (0,227), es hat keine Aufnahme von Stickstoff aus der ammoniakfreien Atmosphäre stattgefunden. — In den in dem dritten Theil der Abhandlung beschriebenen Versuchen wuchsen die Pflanzen innerhalb eines Glasgehäuses, welches die atmosphärische Luft frei zutreten liefs, aber Regen und Thau abhielt. Das Gesammtresultat dieser Versuche (4 mit Bohnen, 3 mit Lupinen, je 1 mit Hafer, Waizen und Kresse) war folgendes: Ausgesäet wurden in stickstofffreien Boden 4,965 Grm. Samen, worin 0,2307 Stickstoff; geerntet wurden 18,73 Grm. (getrocknete) Pflanzen, worin 0,2006 Stickstoff; in dem Boden wurden nach der Ernte gefunden 0,0493 Grm. Stickstoff; der Stickstoffgehalt des Bodens und der Pflanzen (0,0493 + 0,2006 = 0,2499) ist hier, wo die Luft von Ammoniak nicht befreit zutreten konnte, merklich, aber sehr wenig gröfser als der des angewendeten Samens (0,2307). Auch in dieser letzten Versuchsreihe war die Entwicklung der Pflanzen noch keine vollständige, obgleich anscheinend etwas weiter gedeihend als bei den vorhergehenden Versuchen; sie begann stets normal, stockte aber bald, die Stengel blieben dünn, und wo sich Körner bildeten, waren diese spärlich und äufserst klein. Nach Boussingault ist die Ursache hiervon und dem verhältnifsmäfsig geringen Betrag der Ernte die Abwesenheit oder die ungenügende Menge einer stickstoffhaltigen, als Dünger wirkenden Substanz. Als definitives Resultat stellt sich heraus, dafs der freie Stickstoff der Atmosphäre bei der Entwicklung der Pflanzen niemals assimilirt wird. Die atmosphärische Luft kann ihnen Spu-

ren von assimilirbaren stickstoffhaltigen Bestandtheilen darbieten. Aber namentlich in dem Boden oder vielmehr in den demselben zugeführten Dünger, und in dem durch Regen, Nebel und Thau zugeführten Wasser finden die Pflanzen die zu ihrer Entwicklung nöthigen stickstoffhaltigen Nahrungsmittel. Assimilation des Stickstoffs.

Roy (1) ist der Ansicht, der freie Stickstoff der Atmosphäre werde zwar nicht durch die Blätter der Pflanzen, wohl aber in Wasser gelöst durch die Wurzeln aufgenommen. In geschlossenem Raume sei die Verdunstung von den Blättern aus, und damit auch die Aufnahme von Wasser in die Wurzeln und die Assimilation des im Wasser absorbirten Stickstoffs unterdrückt. So will er die widersprechenden Resultate Boussingault's und Ville's vereinigen.

Morren (2) theilt in einer Notiz über die Absorption des Stickstoffs durch Infusorien und Algen mit, dafs auch diese stickstoffhaltigen Organismen nur dann sich entwickeln, wenn ihnen Stickstoff in einer Form geboten wird, worin er bereits chemisch gebunden ist; sie entwicklen sich z. B. bei Anwesenheit sich zersetzender stickstoffhaltiger organischer Substanzen, oder von kohlens. oder salpeters. Ammoniak, oder selbst von Wasser, welches mit stets sich erneuernder atmosphärischer Luft in Berührung ist; wird aber die zu jenen Organismen zutretende Luft durch Waschen mit Schwefelsäure von allem Ammoniak und organischen Stoffen befreit, so erlischt das Leben derselben.

Das Vorkommen salpeters. Salze in Pflanzen wurde schon früher (3) in der Art betrachtet, dafs die Pflanzen nur die salpeters. Salze aus dem Boden, in welchem diese sich erzeugten, aufnehmen. Dessaignes (4) stellte einen Ver- Salpetersäurebildung.

(1) Compt. rend. XXXIX, 1133; Instit. 1854, 435. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 932; Instit. 1854, 188; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 496. — (3) Vgl. Vaudin in J. chim. méd. VIII, 674; IX, 321; L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 799. — (4) J. pharm. [3] XXV, 28.

such an zur Entscheidung der Frage, ob nicht doch vielleicht Bildung von Salpetersäure innerhalb der Pflanze während des Wachsens derselben stattfindet. Sonnenblumensamen wurde in Gartenerde und in reinen Quarzsand gesäet; der Saft der in der ersteren gewachsenen Pflanzen enthielt viel Salpeter, der Saft der im Quarzsand gewachsenen hingegen keine Spur davon.

Bildung der Kohlehydrate in Pflanzen.

Rochleder (1) hat Ansichten über die Bildung der Kohlehydrate in den Pflanzen entwickelt. Er erinnert daran, dafs bei den (in früheren und dem vorliegenden Jahresbericht besprochenen) Untersuchungen der Blätter von *Ledum palustre*, *Arctostaphylos officinalis*, *Erica herbacea*, *Calluna vulgaris*, *Rhododendron ferrugineum*, den Nadeln von *Pinus sylvestris*, den grünen Theilen von *Thuja occidentalis* u. a. Stoffe aufgefunden wurden, die durch Einwirkung verdünnter Säuren in der Wärme und wohl auch durch Fermente, die in den Pflanzen enthalten sind, zu einem Kohlehydrat (Zucker) und einem flüchtigen Oel zerfallen. Er glaubt, dafs diese Stoffe das in den Pflanzen erzeugte Material sind, aus welchem die Kohlehydrate, aus dem Zucker namentlich die Cellulose, gebildet werden; die ätherischen Oele erscheinen hiernach als Nebenproducte bei der Bildung von Kohlehydraten. Auch Pflanzen, die keine ätherischen Oele enthalten, produciren Substanzen (wie z. B. Salicin, Populin, Aesculin), die zu einem der Umwandlung in Cellulose fähigen Kohlehydrat und einem anderen Körper zerfallen. Rochleder unterscheidet zwei Bildungsweisen der Cellulose, je nachdem neben einem Kohlehydrat ein unlöslicher, keine weitere Verwendung im Stoffwechsel findender Körper, oder ein löslicher, weiterer Metamorphosen fähiger gebildet wird.

Gerbsäuren in den Pflanzen, und Beziehungen derselben zur Holzbildung.

Ueber das Vorkommen der Gerbsäuren in den Holzpflanzen und deren Zusammenhang mit der Holzbildung

(1) Wien. Acad. Ber. XII, 549; J. pr. Chem. LXIII, 152.

hat Pettenkofer (1) Mittheilungen gemacht. Die im rohen Holzessig enthaltene, früher für Pyrogallussäure (2) gehaltene Säure erkannte er jetzt als gleich zusammengesetzt mit dem Brenzcatechin oder der Pyromoringerbsäure (vgl. S. 432). Wird der Destillationsrückstand von Holzessig, worin sich die auf Eisensalze reagirende Pyrosäure nebst harzartigen Stoffen befindet, mit concentrirter Chlornatrium- oder anderer Salzlösung behandelt, so löst sich darin die Pyrosäure auf, während die harzigen Beimengungen zurückbleiben; beim Schütteln der Salzlösung mit Aether wird die Pyrosäure gelöst, beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt sie im krystallisirten Zustande fast rein zurück, und durch vorsichtige Sublimation kann sie völlig rein erhalten werden. Diese Säure entsteht bei der trockenen Destillation nicht nur aus der Rinde des Holzes, sondern auch aus dem Holz selbst, und sogar aus solchem Holze, welches fein zerkleinert mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln und dann mit Kalilauge ausgezogen war. Pettenkofer folgert hieraus, dafs jene Pyrosäure nicht nur direct aus einer Gerbsäure, sondern auch aus einem in Wasser, Alkohol und Alkalien unlöslichen Bestandtheil des Holzes entstehen kann, welcher indefs wohl zu den Gerbsäuren in Beziehung steht und vielleicht bei der Vegetation aus ihnen sich bildet, oder umgekehrt zu ihrer Bildung verwendet wird. Stärkmehl und Cellulose geben bei der trockenen Destillation jene Pyrosäure nicht, und der sie liefernde Bestandtheil des Holzes scheint vielmehr in den s. g. incrustirenden Substanzen gesucht werden zu müssen. Pettenkofer macht noch darauf aufmerksam, dafs das Auftreten der Gerbsäure in den Pflanzen in enger Beziehung zur Holzbildung steht, sofern bisher Gerb-

Gerbsäuren in den Pflanzen, und Beziehungen derselben zur Holzbildung.

(1) N. Repert. Pharm. III, Heft 4; N. Jahrb. Pharm. I, 360; J. pr. Chem. LXII, 508; Pharm. Centr. 1854, 601; J. pharm. [3] XXVI, 70. — (2) Jahresber. f. 1853, 435.

säure nur in den perennirenden holzbildenden Pflanzen nachgewiesen werden konnte, nicht aber in den einjährigen Pflanzen.

Kohlens. Kalk in den Pflanzen.

Es war früher, seit Fourcroy und Vauquelin, im Allgemeinen die Ansicht der Chemiker gewesen, der in Pflanzenaschen sich vorfindende kohlens. Kalk sei nicht als solcher in der Pflanze enthalten gewesen, sondern erst durch die Verbrennung der Kalksalze organischer Säuren entstanden. Durch Payen und andere Beobachter war seit 1840 nachgewiesen worden, dafs mehrere Pflanzen in gewissen Zellen kohlens. Kalk ablagern. Payen hat jetzt (1) die Menge des kohlens. Kalks in mehreren Pflanzentheilen aus der Quantität der daraus zu entwickelnden Kohlensäure zu bestimmen gesucht; er fand in den (zur Verhütung der Einwirkung der sauren Pflanzensäfte auf den kohlens. Kalk behutsam getrockneten, zerkleinerten und dann in einem Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure mit verdünnter Schwefelsäure behandelten) Blättern der *Broussonetia papyrifera* (im Herbst) 0,9, des schwarzen Maulbeerbaumes (im Herbst) 2,3, des weifsen Maulbeerbaumes (im Sommer) 0,4 pC. kohlens. Kalk. Bedeutende Mengen kohlens. Kalks fand Payen in den Schalen der Kerne mehrerer Celtis-Arten, vgl. S. 665 f.

Pollen.

Fremy und Cloëz (2) haben Untersuchungen über die Bestandtheile des Pollens ausgeführt. — Die Pollenkörner von *Lilium croceum* enthalten an ihrer Oberfläche eine wachsartige Substanz, welche mittelst Aether ausgezogen wurde; sie ist gelblich (welche Färbung am Lichte schnell verschwindet), weich und klebrig, neutral, oft nach Wachs riechend, wird durch Alkalien nur schwierig und unvollständig verseift, und ergab 79,5 u. 79,7 pC. Kohlenstoff und 12,0 u. 12,1 pC. Wasserstoff. Die Körner des

(1) Ann. ch. phys. [3] XLI, 164; Compt. rend. XXXVIII, 241; J. pr. Chem. LXII, 321; Pharm. Centr. 1854, 209. — (2) J. pharm. [3] XXV, 161; J. pr. Chem. LXII, 329; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 458.

Pollens der Lilien enthalten Stärkmehl, und nach längerem Kochen derselben mit Wasser enthält dieses Dextrin und dann Krümelzucker; der wässerige Auszug enthält auch eine eiweifsartige Substanz. Alkohol und Aether ziehen aus dem Pollen, doch nur wenn er zerstampft ist, ein fettes Oel aus. Der mit Wasser, Alkohol und Aether erschöpfte Pollen ergab 2,35 pC. Asche und in der organischen Substanz 52,3 pC. Kohlenstoff, 7,4 Wasserstoff und 10,8 Stickstoff; Alkali entzieht ihm dann noch eine stickstoffhaltige eiweifsartige Substanz, doch ist auch nachher noch der Rückstand stickstoffhaltig, und Fremy und Cloëz glauben, dafs die äufseren Membranen des Pollens nicht aus Cellulose bestehen. — Eine ähnliche Zusammensetzung haben nach Fremy und Cloëz auch die Pollen von *Pinus mughus*, *Pinus austriaca*, *Typha latifolia* und *Typha angustifolia*; der Pollen sei im Allgemeinen ähnlich zusammengesetzt, wie die ölgebenden Samen.

Schnaufs (1) hat den Anfang einer Untersuchung des *Semen Lycopodii* veröffentlicht. Wasser von 30° entzog demselben nur wenig, etwa 0,5 pC. der lufttrockenen Substanz. Alkohol entzog derselben 1,08 pC. Zucker und 3,07 pC. Fett. Die Fortsetzung der Untersuchung ist noch nicht erschienen. Semen Lycopodii.

Personne (2) hat Untersuchungen über das *Lupulin* (das bei dem Reiben der Zapfen des Hopfens ausfallende gelbe Pulver) angestellt, von welchen wir, mit Uebergehung des mehr Botanischen, nur die in chemischer Beziehung interessanten Resultate anführen. Bei der Destillation des Lupulins mit Wasser geht eine Säure und ein flüchtiges Oel über. Die Säure wurde rein dargestellt und erwies sich als Valeriansäure (Siedep. 175°; spec. Gew. bei 15° = Lupulin.

(1) Arch. Pharm. [2] LXXVII, 124. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 309; Instit. 1854, 65; Pharm. Centr. 1854, 228; ausführlich J. pharm. [3] XXVI, 241. 329; XXVII, 22.

Lupulin. 0,9403), wie durch die Analyse derselben und mehrerer ihrer Salze festgestellt wurde. Das flüchtige Oel ist leichter als Wasser, nach der Rectification farblos und neutral, wird aber an der Luft sauer reagirend und verharzt; es beginnt bei 140° zu kochen, der Siedepunkt steigt aber bis über 300°; die bei 150 bis 160° und gegen 300° übergehenden Portionen ergaben dieselbe Zusammensetzung $C_{22}H_{18}O_2$, drehen beide die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, werden bei — 17° nicht fest, lösen sich unter rother Färbung in Schwefelsäure (Wasser scheidet einen Theil wieder aus, und in der wässerigen Lösung ist eine gepaarte Schwefelsäure enthalten), werden durch Salpetersäure zu Valeriansäure und einer harzartigen Substanz, und geben beim Auftröpfeln auf schmelzendes Kali einen flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$, kohlens. und valerians. Kali. Personne betrachtet hiernach das flüchtige Oel des Lupulins, ähnlich wie das Valerianaöl nach Gerhardt's Untersuchung (1), als aus einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$ und Valerol $C_{12}H_{10}O_2$ bestehend; der Kohlenwasserstoff des Oels aus dem Lupulin ist indefs von dem des Valerianaöls (dem Bornéèn) verschieden, er giebt nicht den festen Borneo-Campher und riecht mehr dem Thymen ähnlich. — Die mit Wasser erschöpfte harzartige Masse hält noch eine grofse Menge Valerol zurück; bei Destillation einer Mischung derselben mit Kalkhydrat bei mäfsiger Wärme geht eine durchdringend riechende, bei etwa 90° siedende, an der Luft bald sauer werdende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2$ und dem spec. Gew. 0,8009 bei 20° über, welche auch sonst alle Eigenschaften des Valerals ergab, durch Kali verharzt und gebräunt wurde, und aus salpeters. Silberoxyd leicht Silber reducirte. — Sonst sind noch in dem Lupulin eine organische Säure und eine bittere stickstoffhaltige Substanz, beide in Wasser löslich, enthalten, welche noch nicht näher untersucht wurden.

(1) Ann. ch. phys. [3] VII, 275; Berzelius' Jahresber. XXIII, 427.

In dem amerikanischen Ginseng, der Wurzel von *Panax quinquefolius*, hat Garrigues (1) einen Bestandtheil gefunden, welchen er als *Panaquilon* bezeichnet. Bei dem Erhitzen der im Verdrängungsapparat kalt bereiteten, hellbraunen, süfslich schmeckenden, sauer reagirenden Infusion der Wurzel scheidet sich eine bedeutende Coagulation von Albumin ab; aus der dann filtrirten und durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit wird nach dem Erkalten durch Säuren Nichts gefällt. Bei dem Mischen der syrupdicken Infusion mit einer gesättigten Lösung von schwefels. Natron entsteht ein dicker brauner Niederschlag, der mit derselben Salzlösung ausgewaschen und dann mit absolutem Alkohol behandelt wurde, welcher das Panaquilon löste. Der Abdampfrückstand der alkoholischen Lösung wurde in Wasser gelöst, die Lösung mittelst Thierkohle entfärbt, und der Abdampfrückstand des Filtrats durch nochmaliges Lösen in absolutem Alkohol gereinigt. Das so dargestellte Panaquilon ist ein amorphes gelbes, in Wasser und Alkohol leichtlösliches, in Aether unlösliches Pulver, dem Glycyrrhicin ähnlich aber dabei bitter schmeckend; beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und verbrennt es dann ohne Rückstand; es ergab bei 100° getrocknet 45,4 bis 46,0 pC. Kohlenstoff und 8,05 bis 8,2 pC. Wasserstoff, wonach Garrigues die Formel $C_{24}H_{25}O_{18}$ berechnet; mit Kalihydrat erhitzt giebt es kein Ammoniak. Seine wässerige Lösung wird nicht durch Säuren, nicht durch Quecksilber- oder Platinchlorid gefällt; mit Gerbsäure giebt sie einen Niederschlag; durch Alkalien wird sie braun gefärbt. Durch concentrirte Säuren wird das Panaquilon unter Abscheidung von Kohlensäure und Wasser zu einem weifsen, in Wasser unlöslichen, als *Panacon* bezeichneten Körper. Panaquilon löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer purpur-

Ginsengwurzel.

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 281; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 721; J. pr. Chem. LXIII, 97.

rothen Flüssigkeit, die in Wasser gegossen einen weifsen Niederschlag von Panacon giebt (Zucker bildet sich bei dieser Umwandlung nicht); bei gelindem Erwärmen einer concentrirten Lösung von Panaquilon mit Salzsäure oder mit Salpetersäure scheidet sich unter schwacher Kohlensäureentwicklung Panacon aus. Dieses ist ein weifses, unter dem Mikroscop krystallinisch erscheinendes Pulver, geschmacklos, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, löslich in concentrirter Schwefelsäure zu purpurrother Flüssigkeit, aus welcher Wasser wieder weifses Panacon fällt, leicht schmelzbar; seine Zusammensetzung drückt Garrigues aus durch die Formel $C_{22}H_{19}O_8 = C_{24}H_{25}O_{18} - (2\ CO_2 + 6\ HO)$ (gefunden wurden 59,2 u. 61,1 pC. Kohlenstoff, 8,85 u. 8,9 pC. Wasserstoff); Alkalien wirken darauf nicht ein, mit heifser concentrirter Salpetersäure giebt es Oxalsäure.

Ratanhiawurzel. Wittstein (1) hat sich mit der Untersuchung der Wurzel der *Krameria triandra* beschäftigt. In der Wurzelrinde fand er eine eigenthümliche eisengrünende Gerbsäure, aufserdem einen dem Chinaroth oder vielmehr dem Chinovaroth analogen Körper, der ein Zersetzungsproduct der Gerbsäure sei, gummige und extractige Materien, Wachs, Zucker, Stärkmehl, oxals. Kalk. Gallussäure war darin nicht aufzufinden. Nach Peschier's Kramersäure (2) suchte Wittstein in der Rinde und in dem holzigen Theile der Wurzel ohne Erfolg; aus dem amerikanischen Ratanhia-Extract erhielt er einen nach seinen Reactionen und dem Stickstoffgehalt als Tyrosin betrachteten Körper, und er glaubt, Peschier's Kramersäure sei Schwefelsäure mit anhängendem Tyrosin, sein kramers. Kalk schwefels. Kalk mit kalkhaltigem Tyrosin gewesen.

Rhabarberwurzel. Tipp (3) hat den Aschengehalt verschiedener Rhabarberwurzeln untersucht, und gefunden, dafs die Verschie-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 348. 485; im Ausz. N. Jahrb. Pharm. II, 227. — (2) J. pharm. [2] VI, 34; X, 548. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 370.

denheiten in demselben keineswegs, wie es Brandes' Resultate (1) hoffen liefsen, zur Unterscheidung der verschiedenen Arten Rhabarberwurzel dienen können. Es ergaben 100 Theile bei 100° getrockneter I russischer, II chinesischer Rhabarberwurzel, III Wurzel von *Rheum palmatum*, IVa des Hauptstocks und IVb der Wurzelzweige von *Rheum undulatum* (beide letzteren in München cultivirt):

	I	II	III	IVa	IVb
Asche	17,0	23,0	3,6	11,6	10,0
darin CaO, CO_2	15,5	22,3	1,7	11,5	8,4

Ueber den Gehalt der Chinarinde an Basen vgl. S. 504 f. Chinarinde. Ueber das Chinaroth, welches er als durch Einwirkung von Alkalien auf eine Gerbsäure gebildet und als nach der Formel $C_{14}H_8O_6$, nebst Spuren von Eisen und Kalk, zusammengesetzt betrachtet, hat Guiraud-Boissenot (2) Bemerkungen mitgetheilt.

Kawalier (3) hat ähnliche Untersuchungen über Thuja occidentalis. *Thuja occidentalis* angestellt, wie früher (4) über *Pinus sylvestris*.

Die grünen Theile der Thuja wurden mit 40grädigem Weingeist ausgekocht. Bei dem Erkalten des grünen weingeistigen Decocts schieden sich voluminöse gelbe Flocken einer wachsartigen Substanz aus. Aus dem Filtrat wurde durch Destillation unter Zusatz von Wasser der Weingeist ausgetrieben (das Destillat hat durch Gehalt an dem ätherischen Oel der Thuja gelbliche Färbung und eigenthümlichen Geruch), und die wässerige rückständige Flüssigkeit von der ausgeschiedenen grünen klebrigen Harzmasse getrennt. Die wässerige Flüssigkeit wurde durch Eisenoxydsalze grün gefärbt; sie gab mit einfach-essigs. Bleioxyd einen gelben Niederschlag, in welchem eine gelbe krystallisirbare Gerb-

(1) Jahresber. f. 1853, 581. — (2) J. pharm. [3] XXV, 199. — (3) Wien. Acad. Ber. XIII, 514; J. pr. Chem. LXIV, 16; Pharm. Centr. 1854, 881; Chem. Gaz. 1855, 45. — (4) Jahresber. f. 1853, 570.

Thuja occidentalis. säure enthalten war. Die von diesem Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit gab, mit basisch-essigs. Bleioxyd siedend gefällt, einen schmutzig-gelben Niederschlag, welcher neben Spuren einer Säure, die Citronsäure zu sein schien, eine amorphe Gerbsäure enthielt. Die von diesem zweiten Bleisalz abfiltrirte Flüssigkeit ergab nach Ausscheidung des Bleigehalts mittelst Schwefelwasserstoffs und Abfiltriren des Schwefelbleis einen Gehalt an Zucker und an einem Bitterstoff. — Die durch Kochen der mit Weingeist erschöpften grünen Theile der Thuja mit wenig Alkali enthaltendem Wasser erhaltene Flüssigkeit schied bei Zusatz einer Säure eine Gallerte aus.

Der Bitterstoff der Thuja ist nach Kawalier identisch mit dem als Pinipikrin (1) bezeichneten Bestandtheil der *Pinus sylvestris*, und für die Gallerte fand er (nach dem Trocknen bei 100° und nach Abzug der Asche) die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_{14}$. Die gelbe wachsartige Substanz ergab dieselbe Zusammensetzung $C_{32}H_{32}O_4$, wie das Wachs der Borke von *Pinus sylvestris* (2); bezüglich der Versuche zur Zerlegung dieses Wachses, welche nicht zu bestimmten Resultaten führten, sondern Kawalier selbst für verschiedene Fälle ganz verschiedene Formeln für die Zusammensetzung dieses Wachses annehmen liefsen, müssen wir auf die Abhandlung verweisen. — In der grünen klebrigen Harzmasse glaubt Kawalier u. a. den Körper als Bestandtheil nachgewiesen zu haben, welchen er aus den Nadeln von *Pinus sylvestris* erhielt und als chinovige Säure bezeichnete (3). Auf die Gerbsäuren der Thuja will er in einer späteren Abhandlung zurückkommen. Im Allgemeinen betrachtet er es als durch seine Untersuchung festgestellt, dafs die *Abietinae* und die *Cupressinae* die gröfste Uebereinstimmung in der Zusammensetzung zeigen.

(1) Jahresber. f. 1853, 572. 578. 579. — (2) Daselbst, 578. — (3) Daselbst, 571.

Röthe (1) untersuchte die Asche ven *Ajuga reptans*, *A* gewachsen auf dem im Jahresbericht f. 1853, S. 585 unter *a* besprochenen Boden (diese Pflanzen, Anfang Juni gesammelt, verloren bei 100° 84,29 pC. und hinterliefsen 10,375 pC. der getrockneten Substanz an Asche), und *B* gewachsen auf dem daselbst unter *b* besprochenen Boden (letztere Pflanzen, Ende Juni gesammelt, verloren bei 100° getrocknet 81,6 pC. Feuchtigkeit und gaben 9,456 pC. der getrockneten Substanz an Asche). Die Zusammensetzung der Aschen ergab sich, nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand : Ajuga reptans.

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	PO_5	SO_3	KCl	NaCl	SiO_3
A	37,31	—	23,73	10,70	2,79	Spur	5,46	3,63	5,04	2,66	8,61
B	36,39	4,81	15,70	5,43	1,70	2,29	5,51	3,68	—	2,78	21,71

Daubrawa (2) hat die *Capsella bursa pastoris* untersucht, und giebt an, die Pflanze enthalte von organischen Bestandtheilen ein ätherisches, stearoptenartiges, wahrscheinlich schwefelhaltiges Oel, Eiweifs, Gummi, Spuren von Zucker, eine wachsartige (bei 0,44 pC.) und eine fettige (0,7 pC.) Materie, ein saures Weichharz (6,13 pC.), Spuren einer eisengrünenden Gerbsäure, Aepfelsäure, Citronsäure, Weinsäure, Saponin, rothen und grünen Farbstoff und Pflanzenfaser. Das lufttrockene Kraut liefs 12,12 pC. einer 25,8 pC. Kohle enthaltenden Asche zurück, von welcher 100 Th. (nach Abrechnung der Kohle) enthielten : Capsella bursa pastoris.

CO_2	KO	CaO	NaO	PO_5	SO_3	Cl	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_3 u. Sand
16,18	15,76	14,73	8,58	8,45	6,18	4,25	3,13	1,95	0,14	20,63

Nach H. Trommsdorff (3) ist in den Blättern von *Arctostaphylos uva ursi* aufser dem Arbutin (4) noch ein besonderer Pflanzenstoff enthalten, welchen er als *Urson* bezeichnet. Am einfachsten gewinne man denselben, wenn Blätter von Arctostaphylos uva ursi.

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 255; J. pr. Chem. LXIII, 56; Pharm. Centr. 1854, 590. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 337; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 781. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXX, 273; Pharm. Centr. 1855, 115. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 683.

man die Blätter der Bärentraube mit einem gleichen Gewicht Aether ausziehe, wo sich aus dem dunkelgrünen ätherischen Auszug eine reichliche Menge eines krystallinischen Pulvers abscheide, das mit Aether zu waschen und aus Alkohol umzukrystallisiren sei. Das Urson bildet nach Trommsdorff feine seideglänzende farblose Krystallnadeln, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, schwerlöslich in Alkohol und Aether. Erhitzt schmilzt es zu einem farblosen Liquidum, das beim Erkalten amorph erstarrt; in höherer Temperatur siedet es und scheint es sich unverändert zu verflüchtigen.

Kaffeeblätter. Stenhouse (1) hat die getrockneten Kaffeeblätter von Sumatra untersucht, welche in jener Gegend als Surrogat für Thee und Kaffeebohnen benutzt werden. Diese Blätter enthalten die beiden characteristischen Bestandtheile der Kaffeebohnen, nämlich Caffeïn und Kaffeesäure; die getrockneten Kaffeeblätter ergaben 1,15 u. 1,25 pC. Caffeïn (aus Thee waren 2 bis 2,1, aus Paraguay-Thee 1,1 u. 1,2, aus Kaffeebohnen 0,8 bis 1 pC. Caffeïn erhalten worden) und 2,1 u. 2,2 pC. Stickstoff (Thee 3,5, Paraguay-Thee 1,5 u. 1,7, Kaffee 2,5 bis 3 pC. Stickstoff); Stenhouse glaubt, dafs vorsichtiger getrocknete Kaffeeblätter (die untersuchten waren stark geröstet) 1,5 pC. Caffeïn enthalten würden. Auch die Kaffeesäure ist in den Blättern der Kaffeepflanze in gröfserer Menge enthalten als in den Beeren; sie wird durch essigs. Bleioxyd mit tiefgelber Farbe niedergeschlagen, ist aber wie es scheint nicht krystallisirbar; sie fällt Leimlösung nicht und wird deshalb von Stenhouse nicht

(1) Phil. Mag. [4] VII, 21; Pharm. J. Trans. XIII, 382; Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 244; J. pr. Chem. LXI, 351; Pharm. Centr. 1854, 174; Arch. ph. nat. XXV, 394. Die Möglichkeit der Anwendung der Kaffeeblätter an der Stelle der Theeblätter ist, wie van den Corput (Ann. Ch. Pharm. XCIII, 127) hervorhebt, von dem Letztern schon früher dargethan worden.

als zu den Gerbsäuren gehörig betrachtet. Nach Stenhouse ist die Kaffeesäure eine der Chinasäure analoge Säure, sofern auch sie bei Behandlung mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd Chinon giebt; wird Kaffee mit Wasser und etwas Kalkhydrat gekocht, das filtrirte Decoct zur Syrupdicke eingedampft und diese Flüssigkeit in einer Retorte mit dem 4fachen Gewicht Manganhyperoxyd und 1 Th. Schwefelsäurehydrat, das mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, gemischt, so wird schon durch die bei der Einwirkung entwickelte Wärme der gröſsere Theil des Chinons überdestillirt und Erhitzen ist erst gegen das Ende der Operation nöthig; in dem Hals der Retorte finden sich dann gelbe Krystalle von Chinon, und das hellgelbe wässerige Destillat enthält Chinon nebst einer beträchtlichen Menge Ameisensäure. Kaffeeblätter gaben bei gleicher Behandlung eine gröſsere Menge Chinonkrystalle, als ein gleiches Gewicht Kaffeebohnen. Unter gleichen Umständen wurde Chinon auch erhalten aus der eigenthümlichen Säure des Paraguay-Thees, den Blättern der gemeinen Stechpalme (*Ilex aquafolium*), den Blättern und Zweigen vom Hartriegel (*Ligustrum vulgare*), vom gemeinen Epheu (*Hedera helix*), von der aus der Türkei stammenden immergrünen Eiche der englischen Gärten (*Quercus Ilex*), der gemeinen Eiche (*Quercus robur*), der gemeinen kleinblättrigen Ulme (*Ulmus campestris*), der Esche (*Fraxinus excelsior*) und der zu den Leguminosen gehörigen *Cyclopia latifolia* de Candolle vom Cap der guten Hoffnung; nur aus den Kaffeebohnen, den Kaffeeblättern und aus der Stechpalme wurde indessen das Chinon in Krystallen erhalten, in den anderen Fällen wurde auf seine Bildung geschlossen aus der tief gelben Farbe des bei verhältniſsmäſsig niedriger Temperatur übergegangenen Destillats und der durch Ammoniak darin hervorgebrachten dunklen humusähnlichen Färbung. Kein Chinon wurde erhalten aus *Laburnum cytisus*, Tabak, *Prunus spinosa*, der Schlehe, und vielen andern nicht specieller aufgezählten Pflanzen. — Die getrockneten

Kaffeeblätter.

Kaffeeblätter gaben an siedendes Wasser 38,8, geröstete und gemahlene Kaffeebohnen nur 29,1 pC. lösliche Bestandtheile ab; die Kaffeeblätter enthalten etwas Gerbsäure und kaum etwas Zucker oder Fett, während die Kaffeebohnen nach Stenhouse etwa 12 pC. Fett und 8 pC. Rokrzucker enthalten. Stenhouse glaubt, dafs die Kaffeeblätter allerdings ein Surrogat für den Thee abgeben können (ihre Infusion ist einem Thee-Aufgufs ähnlicher als einem Kaffee-Decoct), und dafs der Geschmack des damit bereiteten Getränks bei Anwendung vorsichtig getrockneter Kaffeeblätter ein angenehmer sei.

Tabakblätter. Schlösing (1) hat nach einer im analytischen Theile dieses Berichts zu besprechenden Methode den Salpetersäuregehalt verschiedener Tabaksorten ermittelt. Die nachstehenden Zahlen beziehen sich auf 100 Th. bei 100° getrockneten Tabaks. Unter entripptem Blatt ist das von der Hauptrippe, nicht von den Seitenrippen befreite Blatt verstanden.

Franz. Tabake.	Entrippt	Rippe	Algier'sche Tabake.	Entrippt	Rippe
Nord	1,49	5,00	Algérie des Colons	0,74	6,10
Pas de Calais	1,74	5,99	Algérie des Arabes	0,14	1,04
Elsafs	0,23	0,46			
Ille-et-Vilaine	0,48	2,10			
Lot	0,60	2,08			
Lot-et-Garonne	0,90	1,98.			

Europ. Tabake.	Entrippt	Rippe	Exotische Tabake.	Entrippt	Rippe
Holland	2,00	5,12	Maryland	0,09	0,74
Ungarn (Shegedin)	0,39	3,11	Kentucky	0,97	5,67
Ungarn (Debreczyn)	0,02	0,48	Havana	0,14	0,72
Macedonien	0,02	0,25	Brasilien	0,08	1,80
			Paraguay	1,80	4,70
			Java	0,02	0,15

Man ersieht hieraus, dafs die Rippen stets mehr Salpetersäure enthalten, als das Blatt; manche Rippen enthalten bis zu 6 pC. Säure, entsprechend mehr als 11 pC. Salpeter.

(1) Ann. ch. phys. [3] XL, 479; J. pr. Chem. LXII, 142; Pharm. Centr. 1854, 509.

Die Verbrennlichkeit des Tabaks scheint indessen in keiner Beziehung zum Salpetersäuregehalt zu stehen, denn während der daran reiche Kentucky schlecht brennt, ist der daran arme Java, Maryland, brasilische oder ungarische Tabak leicht verbrennlich. Aus einigen weiteren Versuchen glaubt Schlösing schliefsen zu können, dafs der Salpetersäuregehalt der Rippen da abnimmt, wo die Rippe, wie gegen die Spitze des Blattes, dünner wird; auch schien der Salpetersäuregehalt in denjenigen Regionen des Blattes selbst geringer zu sein, welche am entferntesten von den Rippen sind; die Seitenrippen sind im Salpetersäuregehalt nur wenig von dem Blatt verschieden, ebenso die Gefäfsbündel und das Gewebe der Rippen. Bei der Gährung des Tabaks, wie sie bei der Fabrikation von Schnupftabak stattfindet, ändert sich der Salpetersäuregehalt nicht.

S. g. chinesische Gelbschoten.

Orth (1) hat das als chinesische Gelbschoten oder Wongski (Wongshy) bezeichnete Farbmaterial untersucht, Früchte, welche einer *Gardenia* oder einer *Scitaminee* angehören sollen. Die Früchte wurden zuerst mit 40grädigem Weingeist ausgekocht, die weingeistigen Auszüge in einer Kohlensäureatmosphäre eingedampft, das beim Erkalten und Zusatz von Wasser sich ausscheidende flüssige Fett beseitigt, und die rothgelbe Flüssigkeit mit einfach-essigs. Bleioxyd gefällt (aus der vom Niederschlag getrennten Flüssigkeit fällte Salzsäure in der Wärme erst eine braune Substanz, dann dunkelgrüne Flocken, welchen Orth die Zusammensetzung $C_{48}H_{25}O_9$ beilegt), und der gelbe Niederschlag in Wasser mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt. In der von dem Schwefelblei getrennten Flüssigkeit war eine eisengrünende Gerbsäure enthalten, welcher (nach dem Trocknen im leeren Raum) Orth die Formel $C_{46}H_{28}O_{26} + 8\ HO$, dem durch Fällung mit basisch-essigs. Bleioxyd

(1) Wien. Acad. Ber. XIII, 509; J. pr. Chem. LXIV, 10; Pharm. Centr. 1854, 897. Vgl. Jahresber. f. 1849, 456; f. 1853, 536.

erhaltenen und bei 100° getrockneten Bleisalz die Formel $C_{46}H_{28}O_{26}$, 6 PbO beilegt. Aus dem Schwefelblei wurde die anhängende organische Substanz durch Kochen mit 40 grädigem Weingeist ausgezogen, die Lösung erst durch Kochen in einer Kohlensäureatmosphäre und dann im leeren Raum abgedampft, und der Rückstand mit Aether geschüttelt (welcher einen rothgelben harzartigen Farbstoff, bei 100° getrocknet $C_{80}H_{49}O_{31}$, aufnahm), dann mit kochendem wasserfreiem Alkohol behandelt (welcher eine geringe Menge eines gelben Farbstoffs auszog), worauf eine gelbe amorphe Masse hinterblieb, für welche Orth die Formel $C_{40}H_{34}O_{25}$ annimmt. Die mit Weingeist erschöpften Gelbschoten gaben an siedendes Wasser eine gallertartige Substanz und die oben erwähnte Gerbsäure ab.

Vogelbeeren. Nach einer Untersuchung von Byschl (1) ergaben 1000 Theile reifer Vogelbeeren

Im ätherischen Auszug :	
Eisengrünenden Farbstoff, nebst Aepfelsäure, rothem Farbstoff und Kalksalzen	2,00
Wachsartige Materie mit rothem Farbstoff und stearoptenartigem ätherischem Oel	4,50
Im weingeistigen Auszug :	
Gährungsfähigen Zucker / Nichtgährungsfähigen Zucker (Sorbin)	8,22
Eisengrünenden Gerbstoff, nebst Aepfelsäure, scharfer Materie, Bitterstoff und Kalksalzen	198,78
Im wässerigen Auszug :	
Gummigen Extractivstoff	10,50
Im salzs. Auszug :	
In Humussubstanzen umgewandelte Materie	26,50
Unlöslichen Rückstand (Pflanzenfaser)	58,50
Wasser	691,00
	1000,000

Das Sorbin (2) liefs sich nicht krystallinisch darstellen.

(1) Aus Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, Heft 4 in Arch. Pharm. [2] LXXVIII, 188; J. pr. Chem. LXII, 504. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 654.

Citronen.

H. M. Witt (1) erhielt aus Citronensaft 0,2 bis 0,5 pC. Asche, und fand diese im Mittel aus zwei Versuchen (nach Abrechnung der Kohle) zusammengesetzt :

KO	NaO	CaO	MgO	SO_3	CO_2	Cl	PO_5	Fe_2O_3,PO_5	SiO_3
44,34	2,16	7,61	3,34	12,47	19,66	1,23	7,56	1,06	0,57

Zwetschen.

W. Tod (2) hat eine Untersuchung der Früchte von *Prunus domestica* ausgeführt, namentlich in Beziehung auf die unorganischen Bestandtheile. Die untersuchten frischen Zwetschen enthielten durchschnittlich etwa 93 pC. Fruchtfleisch und 7 pC. Kerne; bei 100° getrocknet ergab das Fleisch 60,7 und die Kerne 30,9 pC. Wasser. Es wurden gefunden *A* auf 100 Th. frischen Zwetschenfleisches, *B* auf 100 Th. frischer Kerne folgende Mengen unorganischer Bestandtheile, welchen wir Tod's Zusammenstellung dieser Bestandtheile zu Salzen beifügen :

		A	*B*		*A*	*B*
löslich in Wasser	KCl	—	0,012	KCl	—	0,012
	CaO	0,011	0,026	KO, SO_3	0,176	0,017
	KO	0,173	0,030	KO, CO_2	0,110	0,027
	SO_3	0,085	0,021	3 CaO, PO_5	0,005	0,025
	PO_5	0,003	0,012	CaO, SO_3	0,016	0,030
unlöslich in Wasser	Fe_2O_3	—	0,014	Al_2O_3,PO_5	0,006	—
	Al_2O_3	0,003	—	Fe_2O_3, PO_5	—	0,027
	CaO	0,063	0,124	3 CaO, PO_5	0,109	0,109
	MgO	0,010	0,040	CaO, CO_2	0,007	0,115
	MnO	0,002	0,001	MgO, CO_2	0,003	0,082
	PO_5	0,055	0,064	MnO, CO_2	0,003	0,002
	SiO_3	0,002	0,036	SiO_3	0,002	0,036
		0,407	0,380		0,460	0,484

Früchte verschiedener Celtis-Arten.

Payen (3) fand die Früchte der *Celtis orientalis* bestehend aus 71,7 pC. fleischigem Pericarpium und 28,3 pC. Kern, wovon 17,81 Schale und 10,49 Mandel; den Wassergehalt bestimmte er (für 1 Gewichtstheil Substanz ?) in dem Pericarpium zu 0,583, in der Schale des Kerns zu 0,0616

(1) Chem. Soc. Qu. J. VII, 44; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 479; Pharm. Centr. 1854, 571. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXVIII, 136; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 503; Pharm. Centr. 1854, 452. — (3) In der S. 652 angef. Abhandl.

und in der Mandel zu 0,166. 100 Theile Kerne ergaben bei der Analyse :

Schale 67,8	Organ. Gewebe (Cellulose und stickstoffhaltige Substanz)	22,9
	Kieselerde (in besonderem Zellgewebe)	4,4
	Kohlens. Kalk, mit Spuren von phosphors. Kalk und Magnesia	40,0
Mandeln 32,7	Organisches Gewebe	16,3
	Oel	15,2
	Unorganische Substanzen	1,2
		100,0

Die getrockneten Schalen der Kerne von *Celtis cordata* ergaben :

Organ. Substanzen (Cellulose und stickstoffhaltige Subst.)	28,723 pC.
Kohlens. Kalk	64,234
Phosphors. Kalk und Magnesia	Spuren
Kieselerde	7,043
	100,000.

Kastanien. Albini (1) fand in den entschälten Kernen getrockneter Kastanien von verschiedenen Localitäten Italiens 3,0 bis 3,3 pC. Asche, 1,2 bis 2,1 Fett, 23,2 bis 38,0 Stärkmehl, 22,8 bis 23,3 Dextrin, 17,5 bis 17,9 Zucker, 6,5 bis 8,4 Cellulose, 0,9 bis 2,1 Pflanzeneiweifs, 5,2 bis 9,3 s. g. proteïnartige Substanzen.

Nach Dessaignes (2) enthalten die Kastanien etwas Asparagin, keinen Quercit.

Kartoffeln. Schulz-Fleeth (3) hat Untersuchungen ausgeführt über die unorganischen Bestandtheile der Kartoffeln. Es gaben 100 Theile frischer Kartoffeln folgende Mengen trockener Substanz und Asche (die eingeklammerten Zahlen geben den procentischen Aschengehalt der trockenen Substanz) :

I.	Runde gelbe Kartoffel :	21,36	trockne Substanz	u.	1,225	(5,03)	Asche
II.	Hellrothe „	25,27	„	„	0,99	(3,91)	„
III.	Blaue „	22,58	„	„	1,00	(4,44)	„
IV.	Dunkelrothe „	27,29	„	„	1,186	(4,347)	„
V.	Lange gelbe „	27,97	„	„	1,011	(3,615)	„
VI.	Lange rothe „	21,05	„	„	0,55	(2,631)	„
VII.	Runde weifse „	23,67	„	„	1,047	(4,423)	„

(1) Wien. Acad. Ber. XIII, 502. — (2) J. pharm. [3] XXV, 28. — (3) Pogg. Ann. XCII, 266; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 485; Pharm. Centr. 1854, 529.

Die Sorten I, II, III, V, VII waren auf Sandboden gewachsen, VI auf einem Raseneisenstein führenden Niederungsboden (über den Ursprung von IV ist Nichts angegeben). Die Aschen enthielten (nach Abzug der Kohlensäure, welche meistens nicht direct bestimmt wurde) : Kartoffeln.

	KO	KCl	NaCl	Fe_2O_3	CaO	MgO	PO_5	SO_3	SiO_3
I.	57,44	18,34	0,53	0,42	0,84	2,52	16,67	2,72	0,58
II.	51,71	17,49	1,52	0,51	1,13	4,13	15,79	6,45	1,25
III.	55,30	15,23	1,15	0,33	1,00	4,63	18,38	3,00	1,00
IV.	63,06	8,09	0,31	0,38	0,51	4,59	20,39	2,42	0,26
V.	64,99	6,29	0,73	0,53	1,57	3,25	19,08	2,93	0,63
VI.	53,05	3,86	1,34	2,35	3,52	3,86	25,50	5,03	1,51
VII.	65,93	12,15	0,14	0,59	1,33	4,00	14,97	0,44	0,44

Er untersuchte ferner die Asche der Kartoffel-Schalen, welche von den gekochten Kartoffeln abgenommen wurden.

100 trockener Schalen von II gaben 8,733 Asche
„ „ „ „ III „ 10,320 „
„ „ „ „ VII „ 9,724 „

Die Asche der Schalen ergab (wie auch bei den folgenden Analysen nach Abrechnung der Kohlensäure) die Zusammensetzung :

	KO	KCl	NaCl	Fe_2O_3	CaO	MgO	PO_5	SO_3	SiO_3
II.	72,86	3,25	1,95	2,40	7,27	7,01	2,92	0,40	1,95
III.	68,10	4,31	2,07	3,02	8,89	6,04	3,71	0,43	3,45
VII.	69,56	1,14		3,07	12,72	7,02	3,51	0,35	2,63

Die fein zerriebenen Kartoffeln wurden auf einem Sieb mit Wasser ausgewaschen; von dem Rückstand (unreinem Faserstoff) gaben

100 Theile getrocknet von II 1,038 Asche
„ „ „ „ I 1,258 „
„ „ „ „ VI 0,895 „
„ „ „ „ VII 0,764 „

und diese Asche ergab die Zusammensetzung :

	KO	KCl NaCl	Fe_2O_3	CaO	MgO	PO_5	SO_3	SiO_3
II.	18,59	3,26	0,87	42,72	7,93	22,17	?	4,45
I.	22,48	2,24	0,89	39,33	6,74	25,84	?	2,47
VI.	5,82	2,32	1,17	59,30	8,14	19,77	?	3,49
VII.	8,51	3,19	1,06	50,00	7,45	27,66	?	2,13

Ein anderer Theil zerriebener Kartoffeln lieferte, möglichst schnell filtrirt, den Saft, welcher durch Erhitzen von dem Eiweifs befreit wurde; letzteres wurde ausgewaschen, der davon getrennte Saft eingedampft. 100 Th. trockenen Abdampfrückstandes dieses Saftes von den Kartoffeln II gaben 36,483, von den Kartoffeln I 23,449 Asche von der Zusammensetzung

	KO	KCl NaCl	Fe_2O_3	CaO	MgO	PO_5	SO_3	SiO_3
II.	58,92	13,38	0,18	1,05	4,22	18,13	3,99	0,11
I.	60,32	18,10	0,32	0,95	2,70	14,44	3,17	Spur

100 Th. trockenes Eiweifs ergaben, nach Abzug der Schwefelsäure, der Kohlensäure und des Chlors, 0,683 Asche von der Zusammensetzung

Alkali	Fe_2O_3	CaO	MgO	PO_5
44,68	17,50	8,04	2,12	27,66

Roggen. Schulz-Fleeth (1) untersuchte auch die unorganischen Bestandtheile des Roggens in verschiedenen Vegetationsperioden. I : Junge Roggenpflanze mit Wurzeln, in der Mitte des Januar ausgezogen. II : Junge Roggenpflanze ohne Wurzeln, in der Mitte des Mai gesammelt. III : Roggenpflanze zur Zeit der Blüthe : *A* Halme ohne Aehren und Wurzeln; *B* Aehren zur Zeit der Blüthe; *C* (berechnet) ganze Roggenpflanze ohne Wurzeln. IV : Reifes Roggenstroh : *A* Halme ohne Aehren und Wurzeln; *B* Aehren von reifem Roggenstroh; *C* (berechnet) ganzes reifes Roggenstroh ohne Wurzeln. V : reife Roggenkörner. Die Angabe des Aschengehalts geht auf Procente trockener Substanz; die Angaben der Bestandtheile der Asche gehen auf 100, nach Abrechnung der Kohlensäure.

(1) Pogg. Ann. XCII, 419; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 493; Pharm. Centr. 1854, 662.

	Asche	KO	KCl	NaCl	Fe_2O_3	CaO	MgO	PO_5	SO_3	SiO_3
I.	7,15	43,14	14,50	1,96	1,56	3,53	4,32	20,78	3,14	7,07
II.	11,26	44,45	10,58	Spur	0,37	9,39	8,38	16,05	2,88	12,94
III. A*)	4,93	39,33	7,59	0,75	0,34	8,35	3,29	14,03	1,16	25,17
B	6,38	31,91	5,28	0,76	0,50	7,54	4,78	20,35	4,02	24,88
C*)	5,05	38,00	7,16	0,74	0,37	8,19	3,44	15,21	1,72	25,16
IV. A	4,90	20,92	4,33	1,01	0,16	10,10	2,60	7,78	2,74	50,36
B	11,71	6,10	0,31	0,61	0,23	4,19	1,37	6,71	0,15	80,33
C	5,55	17,30	3,34	0,90	0,21	8,64	2,29	7,52	2,11	57,70
V.	1,93	34,50	?	0,90	0,20	2,75	11,88	47,52	Spur	2,75

*) Nach Abzug der in kohlens. Natron unlöslichen Kieselsäure.

Nähere Bestandtheile des Thierkörpers. S. g. Proteïnsubstanzen.

Virchow (1) machte Mittheilungen über ein eigenthümliches Verhalten albuminöser Substanzen bei Zusatz von Salzen. Die Resultate, zu welchen er kommt, sind in Kürze folgende : Alkalireiches Eiweifs wird aus seinen Lösungen durch Salze ausgeschieden (am stärksten wirken schwefels. Magnesia und Chlorcalcium, ziemlich schnell und stark schwefels. Natron und Chlornatrium, mäfsig stark Alaun, am langsamsten und unvollständigsten schwefels. Kali). Die Fällbarkeit des Eiweifses hängt dabei wesentlich ab von der Intensität der Alkalieinwirkung, durch welche das Eiweifs befähigt wird, in unlöslicher Form ausgeschieden zu werden. Das Alkali-Albumin ist, wenn auch nicht als identisch mit dem gewöhnlichen Eiweifs, doch als eine ihm sehr nahe stehende Modification zu betrachten; es unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Eiweifs wesentlich durch die gröfsere Leichtigkeit, mit welcher ihm das Wasser entzogen werden kann. Das Alkali-Albumin findet sich in gröfserer Quantität in den Transsudaten (und wahrscheinlich im pankreatischen Safte), als im Blute. — Ueber das

(1) Arch. f. pathol. Anatom. VI, Heft 4; Ann. Ch. Pharm CXI, 334; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 940; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXXXIV, 147. Vgl. Jahresber. f. 1852, 690.

S. g. Proteïnsubstanzen. Serum - Caseïn hat H. Zimmermann (1) Mittheilungen gemacht.

Mühlhäuser (2) hat die Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Salzsäure auf die s. g. Proteïnverbindungen untersucht. Es lösen sich diese in rauchender Salpetersäure in der Wärme unter Aufschäumen und Entwicklung salpetriger Dämpfe leicht auf, ohne dafs indefs aus dieser Lösung bestimmte Veränderungsproducte zu erhalten gewesen wären. Bei der Einwirkung einer Mischung aus rauchender Salpetersäure mit der Hälfte concentrirter Salzsäure auf Albumin findet auch Aufschäumen statt, doch bleibt (wenn die Säuremischung nicht in allzugrofsem Ueberschusse angewendet wurde) eine erhebliche Menge einer gelben, wachsartig zähen, amorphen, aschenfreien, in Weingeist leichtlöslichen, in Wasser unlöslichen, noch Schwefel aber kein Chlor enthaltenden Masse zurück. — Veränderungsproducte, welche Chlor und Untersalpetersäure enthalten, lassen sich in folgender Weise darstellen. Eine s. g. Proteïnsubstanz (Eiweifs, Kleber oder Muskelfleisch) wird in einer entsprechenden Menge rauchender Salpetersäure in der Wärme, nöthigenfalls unter Wasserzusatz, gelöst, die filtrirte Lösung noch warm in einer Retorte mit der Hälfte ihres Volums an concentrirter Salzsäure gemischt und unter sorgfältigem Verschlufs einer nur allmälig verstärkten Destillation unterworfen. Mit den sauren Dämpfen geht sogleich ein sehr flüchtiger, die Augen heftig reizender Körper über, welcher sich in schweren weifslichen Tröpfchen verdichtet; in der Retorte bildet sich während der Destillation der oben erwähnte gelbe Körper, welcher aber allmälig wieder zersetzt wird. Wird dann die Destillation unterbrochen, so scheidet sich bei dem Erkalten unten in der Retorte eine klare wasserhelle syrupähnliche Masse aus,

(1) Müller's Arch. f. Physiol. 1854, 377. — (2) Ann. Ch. Pharm. XC, 171; N. Jahrb. Pharm. I, 330; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 512; Pharm. Centr. 1854, 761.

von welcher man noch mehr durch Zusatz von Wasser zu der überstehenden Flüssigkeit, oder durch Abdampfen der letzteren (zweckmäfsig unter stetem Zusatz von etwas Alkohol) und Zusatz von Wasser erhalten kann. Dieser nicht flüchtige Körper, dessen Menge 16 bis 20 pC. von dem Gewicht der trockenen Proteïnsubstanz und mehr betragen kann, bildet eine an der Luft röthlich oder bräunlich werdende klare Flüssigkeit von saurer Reaction und der Consistenz des Terpentins, von angenehmem, an Bittermandelöl erinnerndem Geruch, von starkem und nachhaltig bitterem Geschmack, und von 1,360 spec. Gew.; er ist hygroscopisch und wird durch Wasseraufnahme dünnflüssiger; für sich erhitzt schmilzt er, bräunt er sich, und zersetzt er sich ohne zu verpuffen unter Zurücklassung aschefreier Kohle; er ist schwefelfrei, entwickelt mit Kali behandelt sogleich Ammoniak, und nach den mit ihm ausgeführten Analysen legt ihm Mühlhäuser die Formel $C_{24}H_{12}Cl_3NO_8$ bei, welche indefs durch den Silbergehalt der damit dargestellten amorphen schmelzbaren Silberverbindung nicht unterstützt wurde; aus seiner Lösung in Kali wird er durch eine starke Säure unverändert abgeschieden, mit Basen scheint er krystallisirbare Verbindungen nicht zu bilden, bei längerem Kochen mit Wasser oder mit Salpetersäure (im letzteren Falle entwickelt sich Chlorazol und hinterbleibt eine krystallisirbare Verbindung) wird sein Chlorgehalt verringert. Das flüchtigere Zersetzungsproduct bezeichnet Mühlhäuser als *Chlorazol;* es ist ein schwach-gelbliches, im reinen Zustand ziemlich dünnflüssiges, heftig riechendes, stark sauer reagirendes, die Haut intensiv ätzendes und giftiges, in Wasser wenig lösliches (es selbst nimmt kein Wasser auf, trübt sich aber in Berührung damit oberflächlich), in Alkohol leicht lösliches Oel von 1,555 spec. Gew., dessen Zusammensetzung Mühlhäuser durch die Formel $C_8H_3Cl_3N_2O_8$ ausdrückt, welches sich beim Erhitzen zersetzt (mit Wasser läfst es sich jedoch leicht destilliren) und in höherer Temperatur mit Heftigkeit verpufft. Die Zer-

S. g. Proteïnsubstanzen.

setzung des Chlorazols beginnt schon bei 104°; unter Entwicklung von Untersalpetersäure bildet sich hauptsächlich eine bei 140° übergehende, dem Chlorazol sehr ähnlich sehende Flüssigkeit von 1,628 spec. Gew., deren Zusammensetzung Mühlhäuser durch die Formel $C_4H_2Cl_3NO_4$ ausdrückt.

Leucin. Ueber die Bildung des Leucins aus Thialdin vgl. S. 496.

Göfsmann (1) hat Untersuchungen über das Leucin ausgeführt. Das Leucin war zum Theil aus Käse, zum Theil aus dem Nackenband eines Pferdes, nach vorgängiger Reinigung des letzteren in der von Zollikofer (2) empfohlenen Weise, durch Auflösen der fein zertheilten Massen in einem gleichen Gewichte kalter concentrirter Schwefelsäure, Mischen der Lösung mit einem gleichen Gewicht Wasser, 10- bis 12stündiges Kochen unter allmäliger Ersetzung des verdampfenden Wassers, Entfernen der Fettschichte von der erkalteten Flüssigkeit, Neutralisiren der Schwefelsäure in der hinreichend verdünnten Flüssigkeit mit überschüssiger Kalkmilch, Ausfällen des überschüssigen Kalks aus dem auf 70 bis 80° erwärmten Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure, Abdampfen, und Reinigen des ausgeschiedenen Leucins nach dem schon von Bopp (3) angegebenen Verfahren dargestellt. Das mit Thierkohle behandelte und aus Alkohol unkrystallisirte Leucin bildete ein weifses krystallinisches, in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich schwer lösliches Pulver, welches sich bei vorsichtigem Erhitzen ohne zu schmelzen unter Bildung dicker weifser Nebel vollständig verflüchtigte; rascher erhitzt schmolz es und hinterliefs es dann einen kohligen Rückstand. Durch Metallsalze wurde seine wässerige Lösung nicht gefällt, auch nicht durch salpeters. Quecksilberoxyd (4). Mit

(1) Ann. Ch. Pharm. XCI, 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 801; J. pr. Chem. LXIII, 375; Chem. Gaz. 1854, 467. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 696. — (3) Jahresber. f. 1849, 498. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 697; f. 1853, 587.

den Säuren bildete es, wie schon früher bekannt war, leichtlösliche und gut krystallisirbare Verbindungen, desgleichen mit den Metall- und Erdsalzen. Die Verbindung mit Schwefelsäure bildete sich beim Mischen der zu Syrupconsistenz eingedampften Lösung des Leucins in verdünnter Schwefelsäure mit absolutem Alkohol. Die Lösung des Leucins in concentrirter Salpetersäure gab bei vorsichtigem Eindampfen kleiner Portionen concentrisch-gruppirte Nadeln (bei mehrmaligem Abrauchen concentrirter, von salpetriger Säure freier Salpetersäure über Leucin war keine Zersetzung des letzteren wahrzunehmen). Die wässerige Lösung des Leucins scheint sich im luftleeren Raume unzersetzt zu erhalten; bei Gegenwart leicht oxydirbarer organischer Stoffe tritt nach einiger Zeit ein unangenehmer, an flüchtige fette Säuren erinnernder Geruch auf (wie Bopp schon früher beobachtete, liefert das Leucin bei Gegenwart einiger Muskelfasern Valeriansäure und Ammoniak). Leucin.

Genauer untersuchte Göfsmann die Verbindungen des Leucins mit einigen Metalloxyden. — Bei Mischung von wässerigem Leucin mit schwefels. Kupferoxyd färbt sich die Flüssigkeit tiefer blau, und nach Zusatz einer der Schwefelsäure äquivalenten Menge Kali bleibt die Flüssigkeit selbst beim Kochen klar. Frisch gefälltes Kupferoxydhydrat löst sich leicht und reichlich in Leucinlösung unter tief-lasurblauer Färbung; bei dem Kochen von Leucinlösung mit überschüssigem Kupferoxydhydrat scheint sich eine lösliche und eine unlösliche Verbindung zu bilden; letztere schien schon beim Auswaschen mit Wasser zersetzt zu werden. Aus einer mit Kupferoxydhydrat kochend gesättigten und im Wasserbad vorsichtig concentrirten Leucinlösung schied sich beim Erkalten eine tief-blaue, körnig-krystallinische Verbindung aus, bei raschem Concentriren Lamellen derselben Verbindung, nach dem Trocknen bei 100° $CuO, C_{12}H_{13}NO_4$. — In einer Mischung der Lösungen von Leucin und Quecksilberchlorid oder salpeters. Quecksilberoxyd bringt Kali oder Ammoniak einen weifsen, bei Zusatz von etwas mehr

Leucin. Alkali bei Gegenwart von überschüssigem Leucin sich wieder lösenden Niederschlag hervor, welcher bei dem Waschen kleisterartig wird. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd löst sich leicht und reichlich in einer Leucinlösung; die concentrirte Flüssigkeit schied zuerst weifse körnige Massen, dann Lamellen ab, welche Leucin und Quecksilberoxyd nach gleichen Aequivalenten zu enthalten schienen (gefunden wurden darin 47,3 pC. Quecksilber). — Auch das Bleioxyd scheint mit Leucin unlösliche und lösliche Verbindungen zu bilden. Erstere erhält man durch Kochen der Leucinlösung mit überschüssigem Bleioxydhydrat oder durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu einer kochenden Mischung der Lösungen von essigs. Bleioxyd und Leucin; es entsteht eine weifse flockige Substanz von veränderlicher Zusammensetzung. Die aus gleichen Aequivalenten Leucin und Bleioxyd entstehende Verbindung erhielt Göfsmann nach dem von Strecker (1) angegebenen Verfahren in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen; Einmal schieden sich aus der mit etwas Ammoniak kochend versetzten Lösung von essigs. Bleioxyd und Leucin blättrige Krystalldrusen aus, welche auf 1 Aeq. Leucin 9 Aeq. Bleioxyd zu enthalten schienen.

Göfsmann versuchte, auf dieselbe Weise, wie er die Hippursäure in Benzoglycolsäure umgewandelt hatte (vgl. S. 470), auch das Leucin in die Leucinsäure $C_{12}H_{12}O_6$ (oder $C_{24}H_{24}O_{12}$) umzuwandeln, welche Strecker (2) durch die Einwirkung salpetriger Säure auf Leucin erhalten hatte. Leucin wurde in überschüssiger Natronlauge gelöst, Chlor vorsichtig in die ziemlich verdünnte Lösung geleitet, bis sich Zersetzungsproducte zeigten, die durch directe Einwirkung des Chlors zu entstehen schienen, die Mischung dann unter öfterem Umschütteln kurze Zeit stehen gelassen, bis sich keine Gasentwicklung (wohl von Stickgas) mehr zeigte, die Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt, noch vorhandene

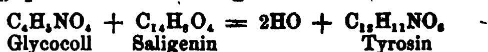
(1) Jahresber. f. 1849, 501. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 55.

unterchlorige Säure durch Ammoniak zu entfernen gesucht, und dann aus der concentrirten Flüssigkeit mittelst Schwefelsäure wirklich Leucinsäure abgeschieden, die durch Schütteln des Gemisches mit Aether in diesem gelöst, nach dem Abdampfen der ätherischen Lösung in Alkohol gelöst und in dieser Lösung mit Barythydrat neutralisirt wurde; das Barytsalz krystallisirte beim Erkalten in Blättchen aus, doch war die Ausbeute an demselben nur gering. Aus einer Lösung von Leucin in kohlens. Kali, die mit Chlor nahezu gesättigt worden war, entwickelte sich nach kurzem Stehen ein heftiger Geruch nach Chlorcyan, nach Austreiben des letzteren durch Destillation bei gelinder Wärme der Geruch nach Blausäure, und später ging Valeronitryl über. Göfsmann stellt nach diesen Zersetzungen die Vermuthung auf, die Leucinsäure, als deren Amidverbindung sich das Leucin betrachten läfst, könne als eine mit dem Aldehyd der Valeriansäure gepaarte Ameisensäure betrachtet werden ($C_{12}H_{12}O_6 = C_{10}H_{10}O_2 + C_2H_2O_4$).

Frerichs und Städeler (1) fanden in der krankhaften Leber einer unter komatösen Erscheinungen gestorbenen, längere Zeit wegen Verstopfung des *Ductus choledochus* behandelten Frau erhebliche Mengen Leucin (2) und Tyrosin. Aus dem letzteren stellten sie tyrosinschwefels. Baryt dar, durch Uebergiefsen von Tyrosin mit concentrirter Schwefelsäure (wobei vorübergehende rothe Färbung, wie bei Körpern aus der Salicylreihe, eintrat), Erhitzen auf 200°, und Sättigen der verdünnten Lösung mit Baryt; die gesättigte Lösung erstarrte beim Erkalten gallertartig und zerfiel bei der Behandlung mit Alkohol in ein krystallisirbares und ein amorphes Salz; die Formel des ersteren schreiben Tyrosin.

(1) Aus Müller's Archiv f. Physiologie 1854, 382 in Pharm. Centr. 1854, 861; theilweise Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXXXV, 147. — (2) In frischen gesunden Lebern fand sich weder Leucin noch Tyrosin. Wohl aber wurde es gefunden in der Leber bei Variola und bei Typhus, und Leucin von Valentiner unter solchen Umständen auch im Harn. (Liebig erhielt Leucin aus einer frischen Kalbsleber; vgl. chemische Briefe, 3. Aufl., S. 458.)

Frerichs und Städeler $BaO, SO_3 + BaO, SO_2 \frown C_{18}H_9NO_5 + 2\ HO$ (das Salz verliere bei 100° die 2 Atome Krystallwasser, die zugleich mit 5 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff des Paarlings austreten), die des zweiten $BaO, SO_3 + BaO, S_2O_2 \frown C_{18}H_3NO_2$ (es gebe bei 100° die beiden noch übrigen Atome Sauerstoff des Paarlings nebst 2 At. Wasserstoff als Wasser ab). Beide Salze gaben mit den für die Körper der Salicylsäure characteristischen Reagentien ähnliche Reactionen wie diese (1). Frerichs und Städeler glauben, das Tyrosin sei eine aus Glycocoll und Saligenin gepaarte Verbindung :



$$\underset{\text{Glycocoll}}{C_4H_5NO_4} + \underset{\text{Saligenin}}{C_{14}H_8O_4} = 2HO + \underset{\text{Tyrosin}}{C_{18}H_{11}NO_6}$$

Leim. Hyltèn-Cavallius (2) hat Versuche über das Verhalten von Leimlösung zu mehreren Salzen, verdünnten Säuren, Farbholzdecocten u. a. beschrieben; bestimmtere Resultate, die in chemischer Beziehung erwähnenswerth wären, wurden nicht erhalten.

Glycocoll. Die Krystalle des *Glycocolls* sind nach Schabus (3) monoklinometrisch, mit den Flächen $\infty P . \infty P 2 . \infty P \infty . (\infty P \infty) . (P \infty) . (2 P 2)$ und dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale zur Orthodiagonale = 1 : 1,8567 : 2,2036 (Winkel der beiden ersteren Axen = 68°20'); im klinodiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P$ = 103°52', $(P \infty) : (P \infty)$ = 134°16'; $(\infty P \infty) : \infty P 2$ = 111°23'. Die Krystalle sind ausgezeichnet spaltbar parallel $(\infty P \infty)$. — Das *salzs. Glycocoll* krystallisirt nach Schabus (4) rhombisch, mit den vorherrschenden Flächen $\infty P . \infty \breve{P} 2 . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty . \frac{1}{2} \breve{P} \infty . P$ (letztere Flächen treten sphenoïdisch-hemiëdrisch auf), und dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 1 : 1,1108 : 0,3091 (im brachydiagonalen Hauptschnitt ist $\infty P : \infty P$ = 148°54', $\infty \breve{P} 2$:

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 698. — (2) Aus Oefvers. af Vetensk. Akad. Förhandl. 1853, Nr. 788, S. 166 in J. pr. Chem. LXII, 140. — (3) In der S. 16 angef. Schrift, 181. — (4) Daselbst, 83.

$\infty \check{P} 2 = 121^{\circ}48'$, $\check{P} \infty : \breve{P} \infty = 96^{\circ}0'$, $\frac{1}{2} \check{P} \infty : \frac{1}{2} \check{P} \infty = 131^{\circ}32'$). Die Krystalle sind ausgezeichnet spaltbar parallel $\frac{1}{2} \check{P} \infty$.

Harnstoff.

Die Krystalle des Harnstoffs sind nach Schabus (1) quadratisch und zeigen ∞ P mit dem Sphenoïd $\frac{P}{2}$, selten auch noch 0 P. Für die Grundform P ist die Hauptaxe $= 0{,}8345$; $\frac{P}{2} : \frac{P}{2}$ an der Hauptaxe $= 79^{\circ}58'$, $\frac{P}{2} : \infty P = 140^{\circ}1'$. Spaltbarkeit vollkommen parallel ∞ P, weniger vollkommen parallel 0 P.

Dessaignes (2) hat eine neue Verbindung von Harnstoff und Salzsäure beschrieben. Eine Lösung von 2 Aeq. Harnstoff und 1 Aeq. Salzsäure giebt beim Verdunsten unter einer Glocke über Aetzkalk lange aneinandergefügte, etwas zerfliefsliche Blätter, deren Chlorgehalt der Formel $2\ C_2H_4N_2O_2,\ ClH$ entsprach. — Bei Anwendung von Salpetersäure erhält man unter gleichen Verhältnissen keine entsprechende Verbindung, sondern Harnstoff und gewöhnlicher salpeters. Harnstoff krystallisiren neben einander.

Wie Wöhler (3) mittheilt, fand Beckmann, dafs durch Auflösen von Harnstoff in einer Lösung von unterchlorigs. Kalk oder Natron (oder besser durch Einleiten von Chlor in eine mit Natron versetzte Harnstofflösung, bis sich kein Stickgas mehr entwickelt), Zerstören des überschüssigen unterchlorigs. Salzes durch Zumischung von etwas Ammoniak, Verdunsten der Lösung zur Trockne, Ausziehen der Salzmasse mit einer Mischung von Alkohol und Aether, Krystallisirenlassen des Auszugs und wiederholtes Umkrystallisiren des Ausgeschiedenen eine Verbindung erhalten wird, deren Constitution am wahrscheinlichsten als $2\ (NH_4Cl,\ C_2H_4N_2O_2) + C_2H_4N_2O_2,\ HCl$ auf-

(1) In der S. 16 angef. Schrift, 28. — (2) J. pharm. [3] XXV, 31. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCI, 367; Pharm. Centr. 1854, 928; J. pr. Chem. LXIV, 55; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 366.

Harnstoff. zufassen ist, welche aber auch als $2 NH_4Cl + 3 C_2H_4N_2O_2, HCl$ betrachtet werden kann. Dieselbe bildet grofse Krystallblätter, ist sehr leicht löslich, und schmilzt beim Erhitzen indem sie sich zersetzt und ein aus Chlorammonium und Harnstoff bestehendes Sublimat giebt; aus ihrer Lösung fällt Salpetersäure Harnstoff, und Kali entwickelt daraus Ammoniak.

Zinin (1) untersuchte die Verbindungen, welche durch Substitution von 1 Aeq. eines sauerstoffhaltigen Radicals an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff im Harnstoff sich bilden, und durch die Einwirkung der Chlorverbindungen dieser Radicale auf Harnstoff erhalten werden können. Er fand es vortheilhaft, 1 Aeq. der Chlorverbindung auf 2 Aeq. zerriebenen getrockneten Harnstoff einwirken zu lassen. — Beim Erwärmen von Harnstoff und Chlorbenzoyl auf 150 bis 155° (nach vollständigem Schmelzen des Harnstoffs nimmt man die Mischung aus dem Oelbad) geht die Einwirkung beim Umrühren unter Temperaturerhöhung (man soll nicht allzugrofse Mengen der Substanzen anwenden und umrühren, damit die Temperatur wenigstens nicht weit über 160° steige) vor sich; die Masse wird taigig und der Geruch des Chlorbenzoyls verschwindet. Die erkaltete Masse giebt an Aether fast Nichts ab. Bei dem Behandeln derselben mit kaltem Weingeist bleibt *Benzoylharnstoff* (Zinin nennt die Verbindung *Benzureïd*) $C_{16}H_8N_2O_4 = C_2{}^{H_3}_{C_{14}H_5O_2}N_2O_2$ als ein krystallinisches Pulver zurück; aus der Lösung in siedendem Weingeist scheidet er sich in breiten Gruppen langer dünner vierseitiger Blätter ab. Er löst sich in der 24fachen Menge siedenden, in der 100fachen Menge kalten Weingeists; noch weniger löslich ist er in Aether und in Wasser. In ziemlich concentrirter Salz-

(1) Petersb. Acad. Bull. XII, 281; J. pr. Chem. LXII, 355; Ann. Ch. Pharm. XCII, 403; Pharm. Centr. 1854, 426; Chem. Gaz. 1854, 289; Ann. ch. phys. [3] XLIV, 57.

säure löst er sich leichter als in Wasser, und krystallisirt Harnstoff.
aus der heifsen Lösung unverändert. Beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich Benzoësäure. Von Ammoniak wird er nicht angegriffen. Er löst sich leicht in kalter Kalilauge und wird auch aus der gelinde erwärmten Lösung durch Säuren unverändert gefällt; bei dem Kochen der Lösung aber bilden sich Ammoniak, Kohlensäure und Benzoësäure ($C_{16}H_8N_2O_4 + 3\,(KO,\ HO) = 2\,(KO,\ CO_2) + KO,\ C_{14}H_5O_3 + 2\,NH_3$). Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt und verflüchtigt er sich, wobei zuerst der Geruch nach Benzonitryl, dann der nach Cyansäure bemerkbar wird. In einer Röhre bis gegen 200° erhitzt schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die zu einer krystallinischen, von dem Benzoylharnstoff durch gröfsere Löslichkeit und andere Krystallform verschiedenen Masse erstarrt. Einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt der Benzoylharnstoff zu (nach dem Abkühlen mittelst kalten Weingeists ausziehbarem) Benzamid und (sich schon in der Hitze nadelförmig ausscheidender) Cyanursäure ($3\,C_{16}H_8N_2O_4 = 3\,C_{14}H_7NO_2 + C_6N_3H_3O_6$). — Chloracetyl wirkt auf Harnstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, unter Erhitzung, Flüssigwerden der Mischung und Verflüchtigung des überschüssigen Chloracetyls; später wird, bei stetem Umrühren, die Mischung zu einer weifsen zähen Masse, die, einige Minuten auf 120° erhitzt, nicht mehr nach Chloracetyl riecht. An Aether giebt diese Masse fast Nichts ab. Aus der Lösung derselben in heifsem Weingeist krystallisirt der *Acetylharnstoff* (*Acetureïd*) $C_6H_6N_2O_4 = C_2{}^{H_3}_{C_4H_3O_2}N_2O_2$ in seideglänzenden weifsen vierseitigen Nadeln. Er löst sich in 10 Th. kochendem, in etwa 100 Th. kaltem Weingeist; leichter, als in heifsem Weingeist, in siedendem Wasser, aber aus dieser Lösung scheidet er sich beim Erkalten fast vollständig in feder- und sternförmig gruppirten rhombischen Prismen ab. In einer Röhre erhitzt bildet er bei 160 bis 200° einen geringen wolligen Anflug;

Harnstoff. bei 200° schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die zu einer krystallinischen, in Wasser und in Alkohol löslichen und aus letzterer Lösung in zugespitzten rhombischen Prismen krystallisirenden Masse erstarrt. Bei weiterem (nicht zu starkem, aber anhaltendem) Erwärmen zerfällt der Acetylharnstoff, entsprechend wie der Benzoylharnstoff, zu Acetamid und Cyanursäure; auch die Zersetzung durch Aetzkalilösung ist eine ganz entsprechende. — Chlorbutyryl und Chlorvaleryl wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf Harnstoff weniger oder kaum merklich ein; beim Erwärmen bilden sich *Butyrylharnstoff* (*Butyrureïd*) und *Valerylharnstoff* (*Valerureïd*) als dem Acetylharnstoff sich ganz ähnlich verhaltende, aber schwerer lösliche Verbindungen.

Wir fügen hier die Resultate der Versuche an, welche F. Moldenhauer (1) über denselben Gegenstand angestellt, aber erst 1855 publicirt hat. — *Acetylharnstoff* $C_2{}^{H_3}_{C_4H_3O_2}N_2O_2$, durch Erwärmen gleicher Aequivalente Harnstoff und Chloracetyl und Umkrystallisiren der beim Erkalten festwerdenden Masse aus heifsem Wasser oder Weingeist erhalten, bildet farblose vierseitige Nadeln; er ist geruchlos, luftbeständig und bei 112° zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzbar; in höherer Temperatur erleidet er die von Zinin angegebene Spaltung. Salpetersäure oder salpeters. Quecksilberoxyd fällt ihn nicht. — *Butyrylharnstoff*, $C_2{}^{H_3}_{C_8H_7O_2}N_2O_2$, durch Einwirkung von Chlorbutyryl auf Harnstoff erhalten, läfst sich leicht aus Wasser umkrystallisiren und scheidet sich aus dieser Lösung in kleinen Krystallschuppen, aus der weingeistigen in glänzenden dünnen länglichen, anscheinend dem rhombischen System zugehörigen Blättchen ab; er ist geruch- und geschmacklos und schmilzt bei 176° zu einer gelblichen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden

(1) Ann. Ch. Pharm. XCIV, 100; Pharm. Centr. 1855, 349.

Flüssigkeit; in stärkerer Hitze zerfällt er entsprechend wie der Acetylharnstoff. Auch er wird in wässeriger Lösung von Salpetersäure, Oxalsäure oder salpeters. Quecksilberoxyd nicht gefällt. — *Valerylharnstoff*, $C_2\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3}{C_{10}H_9O_2}N_2O_2$, ist, aus Chlorvaleryl (1) und Harnstoff dargestellt, in kaltem Wasser und Weingeist fast unlöslich; aus der wässerigen Lösung scheidet er sich in mikroscopischen perlmutterglänzenden, weich anzufühlenden Kryställchen, aus der weingeistigen Lösung in dünnen vierseitigen Nadeln ab; er schmilzt bei 191° und liefert bei vorsichtigem Erhitzen in einem Röhrchen ein Sublimat von breiten irisirenden Blättchen. — Für den *Benzoylharnstoff* bestätigen Moldenhauer's Versuche das von Zinin Gefundene. — Es gelang ihm nicht, durch weitere Behandlung eines dieser substituirten Harnstoffe mit der Chlorverbindung eines Säureradicals ein zweites Aequivalent dieses letzteren in die Verbindung einzuführen. Harnstoff.

Dessaignes (2) hat Untersuchungen über einige von dem Kreatin sich ableitende Verbindungen ausgeführt. — Bei dem Erhitzen von Quecksilberoxyd mit einer wässerigen Lösung von Kreatin oder Kreatinin findet Einwirkung statt, ein dem bei der trockenen Destillation des Kreatins sich entwickelnden ähnlicher Geruch macht sich bemerkbar, Kohlensäure (aber keine Spur Ammoniak) entwickelt sich und ein Theil des Quecksilberoxyds wird reducirt. Als Hauptproduct bildet sich eine krystallinische Substanz, die Dessaignes früher (3) für eine Base hielt, welche er aber jetzt als ein Gemenge erkannte. Durch Anwendung Kreatin.

(1) Das *Chlorvaleryl* erhielt Moldenhauer durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf valerians. Natron als eine farblose, leicht bewegliche, an der Luft rauchende, mit Wasser Salzsäure und Valeriansäure bildende Flüssigkeit. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 839; Instit. 1854, 165; J. pr. Chem. LXII, 216; Ann. Ch. Pharm. XCII, 407; Pharm. Centr. 1854, 456. — (3) Jahresber. f. 1852, 528.

Kreatin. von Weingeist und wiederholtes Umkrystallisiren zerlegte er die aus Kreatinin erhaltene krystallinische Substanz in Kreatin und einen in abgeplatteten Prismen krystallisirenden, in Wasser leicht löslichen, schwach alkalisch reagirenden, unangenehm schmeckenden Körper, ein oxals. Salz $C_4H_7N_3$, HO, C_2O_3 + 2 HO (bei 100° werden die Krystalle unter Verlust von 2 Aeq. Wasser undurchsichtig). In diese letztere Verbindung wird das Kreatin bei Behandlung mit einem hinreichenden Ueberschufs von Quecksilberoxyd vollständig umgewandelt. Durch Behandlung dieses oxals. Salzes mit einem sehr geringen Ueberschufs von Kalkmilch schied er die darin enthaltene Base ab; bei dem Verdunsten des Filtrats im leeren Raum blieb ein farbloser zerfliefslicher Rückstand (die Oberfläche war krystallinisch, vielleicht wegen stattgehabter Absorption von Kohlensäure), welcher ätzend und zugleich ammoniakalisch schmeckte und sich auf Platinblech erhitzt fast vollständig unter Entwicklung des Geruchs nach erhitztem Kreatin verflüchtigte. Diese Base treibt schon in der Kälte das Ammoniak aus seinen Salzen aus, fällt Chlorbaryum und Chlorcalcium (die Niederschläge lösen sich in vielem Wasser, und ohne Aufbrausen in schwacher Essigsäure), schwefels. Thonerde und Eisenchlorid (die Niederschläge lösen sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels), fällt die Quecksilber-, Blei- und Kupfersalze, giebt mit salpeters. Silberoxyd einen gelblich-weifsen Niederschlag und löst Silberoxyd und Chlorsilber. Das salzs., das salpeters. und das schwefels. Salz der neuen Base wurden durch Zersetzung des oxals. Salzes mit den entsprechenden Kalksalzen dargestellt; sie sind krystallisirbar und reagiren schwach alkalisch. Aus der Mischung concentrirter Lösungen des salzs. Salzes und von Platinchlorid scheidet sich nach einiger Zeit das Platindoppelsalz $C_4H_7N_3$, HCl + $PtCl_2$ in orangefarbenen Krystallen (nach dem Umkrystallisiren abgeplatteten Prismen) aus; aus der bei der Darstellung des oxals. Salzes erhaltenen, mittelst Chlorcalciums von Oxalsäure befreiten Mutterlauge

wird auf Zusatz von Platinchlorid dieses Doppelsalz in erheblicher Menge erhalten. Die Basis selbst läfst sich nach Dessaignes, ähnlich wie das Kreatin als eine gepaarte Verbindung von Harnstoff und Sarkosin angesehen werden kann, als eine gepaarte Verbindung von Harnstoff und Methylamin betrachten ($C_4H_7N_3 = C_2H_4N_2O_2 + C_2H_5N - 2\ HO$) und sich als *Methyluramin* bezeichnen. Beim Erhitzen der Base mit Barytlösung entwickelt sich Ammoniak und der Geruch nach Seefischen. Kreatin.

Bei dem Durchleiten eines raschen Stroms von salpetrigs. Gas durch überschüssiges Kreatin suspendirt enthaltendes Wasser löst sich das Kreatin ziemlich rasch; dann bilden sich kleine glänzende Krystalle (nach dem Umkrystallisiren aus lauem Wasser kurze dicke Prismen) von *salpeters. Kreatin* $C_8H_9N_3O_4$, HO, NO_5, welche Verbindung auch durch directe Vereinigung äquivalenter Mengen Kreatin und Salpetersäure und Verdunsten der Lösung bei 30° erhalten werden kann; Ammoniak scheidet aus ihrer (sehr sauer schmeckenden) Lösung Kreatin aus. Durch directe Vereinigung äquivalenter Mengen Kreatin und Säure und Verdunstenlassen der Lösungen bei 30° oder im leeren Raum wurden auch die Verbindungen $C_8H_9N_3O_4$, HO, SO_3 und $C_8H_9N_3O_4$, HCl dargestellt; beide krystallisiren in Prismen, sind leichter löslich als die salpeters. Verbindung und, wie diese, nicht zerfliefslich.

Bei der Einwirkung salpetriger Dämpfe auf eine Lösung des salpeters. Kreatins entwickelt sich viel Gas, doch läfst sich selbst nach längerer Einwirkung keine stickstofffreie Säure erhalten. Die mit Kali neutralisirte und durch Auskrystallisiren von dem gröfsten Theil des salpeters. Kalis befreite Flüssigkeit giebt nach Zusatz von salpeters. Silberoxyd Krystalle, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser lange weifse, am Licht sich etwas gelblich färbende Nadeln von der Zusammensetzung AgO, $NO_5 + C_6H_5N$. Das, durch Zusatz der gerade nöthigen Menge Salzsäure zu dieser Verbindung erhaltene salpeters.

Salz der mit dem salpeters. Silberoxyd hier vereinigten Base krystallisirt faserig oder in kleinen Prismen; es schmeckt sehr sauer; es giebt mit Quecksilberchlorid ein in langen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

Thierchemie. Zusammensetzung der Eier.

Valenciennes und Fremy (1) haben ausgedehnte Untersuchungen über die Zusammensetzung der Eier angestellt. Bei der Berichterstattung über diese Arbeit müssen wir uns auf die in chemischer Beziehung interessanteren Resultate beschränken.

Hinsichtlich der Eier von Vögeln heben Valenciennes und Fremy zunächst die veränderlichen Eigenschaften hervor, welche das aus denselben dargestellte Eiweifs zeigt. So ist nach dem Gerinnen das Eiweifs aus dem Hühnerei undurchsichtig und rein weifs, das Eiweifs aus dem Kiebitzei hingegen durchscheinend, opalisirend, grünlich und ohne Vergleich härter. Doch lassen sie es unentschieden, ob in diesen Fällen wirklich verschiedene Arten Eiweifs zu unterscheiden seien. — Das Vitellin, welches sich in dem Eigelb in Vogeleiern stets mit etwas Albumin vereinigt findet, stellen sie dar, indem sie das Gelbe des Hühnereies mit kaltem Wasser behandeln, wo das Albumin sich löst, während das Vitellin sich niederschlägt, und durch Waschen des letzteren mit Wasser, Alkohol und Aether. Die von ihnen für das so bereitete Vitellin gefundenen Eigenschaften sind die schon früher bekannten; dasselbe löst sich in heifser Salzsäure mit violetter Färbung. Das Erhärten des Eigelbs aus Vogeleiern an der Luft schreiben sie auf Rechnung der atmosphärischen Feuchtigkeit, welche das Vitellin

(1) Compt. rend. XXXVIII, 469. 525. 570; J. pharm. [3] XXV, 321. 415; XXVI, 5; Sill. Am. J. [2] XIX, 38. 238; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 625.

sich ausscheiden lasse. Sie haben neue Analysen des Vitellins angestellt und heben die Uebereinstimmung der Zusammensetzung des letztern mit den für das Fibrin gefundenen Zahlen hervor : Zusammensetzung der Eier.

Vitellin	52,3 pC. C	7,2 pC. H	15,1 pC. N	25,4 pC. O u. S
	51,6 „ „	7,2 „ „	15,0 „ „	26,2 „ „ „ „
Fibrin	52,5 „ „	7,0 „ „	16,5 „ „	24,0 „ „ „ „

Eine Unterscheidung zwischen Fibrin und Vitellin, welche beiden Körper in ihren meisten Eigenschaften übereinstimmen, finden sie darin, dafs das erstere das Wasserstoffhyperoxyd zersetzt, das letztere nicht. — Das Vitellin ist ein characteristischer Bestandtheil der Vogeleier und findet sich nicht in den Eiern anderer Thiere.

Von den Fischeiern untersuchten Valenciennes und Fremy zunächst die Eier verschiedener Knorpelfische, und zwar von Rochen, Zitterrochen und Haien. Das Weifse dieser Eier enthält kaum Spuren von Eiweifs; das Gelbe besteht aus einer eiweifsartigen Flüssigkeit mit einigen unorganischen Substanzen (besonders Chlorverbindungen und phosphors. Salzen), einem beigemengten phosphorhaltigen Oel und einer suspendirten in Wasser unlöslichen Substanz, welche als *Ichthin* bezeichnet wurde. Letzteres bildet in den Eiern der oviparen Species kleine rectanguläre Tafeln, bei den viviparen ovale Körner oder Täfelchen, die jedoch nicht krystallinisch sind. Zur Darstellung des Ichthins suchten sie das Eigelb (z. B. von *Raja clavata*) möglichst frei von beigemengten Substanzen zu erhalten, und mischten sie dieses zu einer grofsen Menge Wasser, wo sich die Ichthinkörner absetzten; letztere wurden durch Decantiren gewaschen und mittelst Alkohol und Aether von Fett befreit. Die Ichthinkörner sind unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, durchsichtig (auch nach längerem Verweilen in siedendem Wasser); sie lösen sich in Salzsäure ohne violette Färbung; sie lösen sich in allen concentrirten Säuren, unter den verdünnten jedoch nur in Essigsäure und Phosphorsäure, langsam in wässerigem Kali oder Natron,

Zusammensetzung der Eier.

wie es scheint nicht in Ammoniak. Das Ichthin ergab bei der Analyse 50,2 bis 51,0 pC. Kohlenstoff, 6,7 bis 7,8 Wasserstoff, 14,7 bis 15,4 Stickstoff, 1,9 Phosphor; es scheint keinen Schwefel zu enthalten. — Andere Bestandtheile fanden Valenciennes und Fremy in den Eiern der Knochenfische, deren Flüssigkeiten sich übrigens in Beziehung auf die Zusammensetzung ändern, während sich das Ei im Eileiter befindet. Das am Eierstock noch befestigte Ei enthält kaum Spuren von Eiweifs, das im Eileiter befindliche ist reich daran. In den Eiern des Karpfens, welche genauer untersucht wurden, zeigten sich unter dem Mikroscop neben Fetttröpfchen auch ähnliche tafelförmige Ausscheidungen, wie die vorher als Ichthin bezeichneten; doch sind diese Ausscheidungen bei den Knochenfischen kein Ichthin, sondern in Wasser löslich. Diese Substanz wurde als *Ichthidin* bezeichnet, liefs sich indessen nicht rein darstellen. Bei Zusatz von wenig Wasser zu zerkleinerten, noch in der Entwicklung begriffenen Eiern von Karpfen und vielen andern Fischen bildet sich zuerst eine Flüssigkeit, die nur Fetttröpfchen ungelöst enthält; bei Zusatz von mehr Wasser aber scheidet sich ein Körper aus, welcher sich durch Schütteln zu einer fadenziehenden, in Wasser unlöslichen Substanz vereinigen läfst. Diese als *Ichthulin* bezeichnete Substanz wurde mit Alkohol und Aether ausgezogen, wobei sie ihre Klebrigkeit verlor und pulverförmig wurde; in ihrem chemischen Verhalten ist sie dem Ichthin sehr ähnlich, und löst sich auch in Salzsäure ohne violette Färbung; es wurden darin gefunden 52,5 und 53,3 pC. Kohlenstoff, 8,0 und 8,3 Wasserstoff, 15,2 Stickstoff, 0,6 Phosphor, 1,0 Schwefel. In den vollständig entwickelten Eiern fand sich weder Ichthidin noch Ichthulin.

Weiter untersuchten Valenciennes und Fremy die Eier von Reptilien. Die Eier der Schildkröten zeigen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung eine grofse Aehnlichkeit mit denen der Knorpelfische; sie enthalten wenig Weifses, mit einem sehr kleinen Gehalt an eigentlichem Eiweifs, in

dem Gelben viel Eiweifs, ein phosphorhaltiges Oel, kein Ichthulin, aber (doch nicht in allen Eiern) einen dem Ichthin analogen, in Wasser unlöslichen körnigen Körper, welcher als *Emydin* bezeichnet wurde. Das Emydin unterscheidet sich dadurch vom Ichthin, dafs es sich in verdünntem wässerigem Kali sogleich löst, und dafs es in Essigsäure ohne sich zu lösen nur aufschwillt; es löst sich in siedender Salzsäure ohne violette Färbung; bei der Analyse ergab es 49,4 pC. Kohlenstoff, 7,4 Wasserstoff, 15,6 Stickstoff, 27,6 Sauerstoff und Phosphor, bei dem Verbrennen einen bis zu 1 pC. sich belaufenden Gehalt an Kalksalzen. Valenciennes und Fremy halten das Emydin für isomer mit dem Ichthin. Der Dotter der Eidechseneier scheint mit dem Eigelb der Vögeleier Aehnlichkeit zu haben. Hinsichtlich der Eier von Nattern und Vipern, Fröschen und Salamandern, Krebsen und Hummern, Spinnen und Ameisen, und von Mollusken wurden nicht so bestimmte Resultate gefunden, dafs sich diese in kürzerem Auszuge wiedergeben liefsen. Nur hinsichtlich der Eier der Krebse und Hummern führen wir noch an, dafs nach Valenciennes und Fremy diese Eier bereits den in den Schalen der Thiere enthaltenen Stoff enthalten, welcher die Ursache der rothen Färbung beim Sieden derselben ist. In den Eiern sei er im Eiweifs gelöst, und beim Verdünnen der zerdrückten Eier mit Wasser schlage sich der Farbstoff als eine grüne harzartige Substanz nieder, die schon beim Trocknen, auch im leeren Raume, bei Einwirkung von Salzen, die Wasser anziehen, von Alkohol oder Aether, endlich beim Reiben mit einem festen Körper sich röthet. In dem gerötheten Zustand könne man den Farbstoff leicht erhalten durch Erhitzen der ihn gelöst enthaltenden albuminösen Flüssigkeit und Ausziehen des Farbstoffs aus dem ihn umschliefsenden coagulirten Eiweifs mittelst Alkohols. Zusammensetzung der Eier.

Ein Gehalt der ausgeathmeten Luft an Ammoniak war von R. F. Marchand (1) behauptet worden, und Athmen.

(1) J. pr. Chem. XXXIII, 185.

Athmen. L. Thompson (1) hatte denselben quantitativ zu bestimmen gesucht; von andern, z. B. von Vierordt, wurde derselbe indessen geläugnet. Viale und Latini (2) haben Versuche angestellt, aus welchen sie folgern, in der ausgeathmeten Luft sei Ammoniak enthalten; dasselbe sei darin (wie auch schon Thompson angegeben) als saures kohlens. Ammoniak enthalten. Auch W. Reuling (3) kommt zu dem Resultat, die ausgeathmete Luft eines jeden Menschen enthalte Ammoniak; die Menge desselben hänge unter normalen Verhältnissen von dem Ammoniakgehalt der eingeathmeten Luft ab (im Mittel von 6 Versuchen athmete Reuling innerhalb 2,5 Stunden bei 250 Exspirationen in etwa 900000 Cubikcentimeter Luft 1,95 Milligramm Ammoniak aus); beim gesunden Menschen finde auf der Lungenschleimhaut weder Aufnahme noch Ausscheidung von Ammoniak statt. Hinsichtlich des Ammoniakgehalts der ausgeathmeten Luft bei Krankheiten, worüber Reuling und auch C. Mettenheimer (4) Untersuchungen angestellt haben, müssen wir auf die Abhandlungen verweisen.

Ernährung. Playfair (5) hat aus einer sehr grofsen Anzahl Ermittlungen annähernd zu bestimmen versucht, wieviel fleischbildende (stickstoffhaltige) und wärmegebende (stickstofffreie) Bestandtheile und wieviel Kohlenstoff ein Mensch durchschnittlich unter verschiedenen Lebensbedingungen geniefst. Wir müssen bezüglich der ausführlichen Tabellen, welche die den folgenden Schlüssen zu Grunde liegenden Zahlen enthalten, auf die Abhandlung selbst verweisen, und theilen hier nur die allgemeineren Resultate mit. Kräftige erwachsene Männer, wie Soldaten und Seeleute, verzehren

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 863. — (2) J. pharm. [3] XXVI, 299. — (3) Ueber den Ammoniakgehalt der exspirirten Luft u. s. w. (Dissertation), Giefsen 1854; im Ausz. Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXXIV, 11. — (4) Archiv f. wissensch. Heilk. I, Heft 4; im Ausz. Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXXXIV, 11. — (5) Edinb. Phil. J. LVI, 262; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 417.

wöchentlich etwa 35 (engl.) Unzen fleischbildende Bestandtheile, und 70 bis 74 Unzen Kohlenstoff; das Verhältnifs des Kohlenstoffs in den fleischbildenden zu dem in den wärmegebenden Nahrungsmitteln ist wie 1 : 3. Aeltere Leute geniefsen weniger fleischbildende, aber mehr wärmeerzeugende Nahrungsmittel, von den ersteren 25 bis 30, von den letzteren 72 bis 78 Unzen wöchentlich, und der Kohlenstoffgehalt in den ersteren verhält sich zu dem in den letzteren wie 1 : 5. Knaben von 10 bis 12 Jahren verzehren wöchentlich nur etwa 17 Unzen fleischbildende Bestandtheile, und etwa 58 Unzen Kohlenstoff; das Verhältnifs des Kohlenstoffgehalts in den fleischbildenden zu dem in den wärmegebenden Nahrungsmitteln ist bei ihnen nahezu wie 1 : 5½. Unter besonderen Verhältnissen erleiden die hier angegebenen Gröfsen beträchtliche Abänderungen. In Arbeitshäusern und Gefängnissen werden bei gröfserer Wärme weniger wärmegebende Nahrungsmittel verzehrt; Gefangene, welche schwere Arbeit verrichten, geniefsen mehr fleischbildende Nahrungsmittel als andere. — Playfair schätzt für einen 140 Pfund wiegenden Mann das Gewicht der Fleischbestandtheile im Blut zu etwa 4 Pfund, das des Fleisches in den Muskeln u. s. w. zu 27½ Pfund, das der stickstoffhaltigen Substanzen in den Knochen zu etwa 5 Pfund. Diese 37 Pfund stickstoffhaltiger Substanzen werden durch die Nahrung innerhalb etwa 18 Wochen in den Körper eingeführt, oder in anderen Worten, dieses wäre die für die Erneuerung aller Gewebe des Körpers nöthige Zeit, vorausgesetzt, dafs sie alle gleich schnell sich umsetzen, was nicht wahrscheinlich ist. — Die Menge des täglich durch den Athmungsprocefs secernirten Kohlenstoffs schätzt Playfair auf etwa 8,6 Unzen.

Ernährung.

Speichel.

Ueber mikroscopische Krystallisation des Speichels machte Reinsch (1) Mittheilung. — Troschel (2) be-

(1) N. Jahrb. Pharm. I, 340. — (2) Berl. Acad. Ber. 1854, 486; Pogg. Ann. XCIII, 614; J. pr. Chem. LXIII, 170; Pharm. Centr. 1854, 771.

merkte, dafs der Speichel von *Dolium galea* intensiv sauer reagirt, und er theilt eine Analyse von Bödeker mit, welcher in diesem Speichel 0,4 pC. wasserfreien Chlorwasserstoff, 2,47 freies Schwefelsäurehydrat (SO_3, HO), 1,4 wasserfreie, mit Basen zu neutralen Salzen verbundene Schwefelsäure, 1,6 Magnesia, Kali, Natron, etwas Ammoniak, sehr wenig Kalk, nebst organischer Substanz, und 93,9 Wasser fand.

Magensaft. C. Schmidt (1) hat den Magensaft untersucht, welcher aus der Magenfistel eines sonst gesunden 35jährigen Weibes ausflofs. Derselbe war sauer reagirend, klar, geruchlos, beim Erhitzen sich nur unbedeutend trübend, von 1,0022 bis 1,0024 spec. Gew. Die Analysen zweier zu verschiedenen Zeiten gesammelten Portionen *A* und *B* ergaben :

	A	*B*	Mittel
Wasser	99,4610	99,4190	99,4404
Ferment und Spur Ammoniak	0,3016	0,3374	0,3195
Chlorwasserstoff	0,0217	0,0183	0,0200
Chlorcalcium	0,0092	0,0031	0,0061
Chlornatrium	0,1345	0,1584	0,1465
Chlorkalium	0,0570	0,0530	0,0550
Phosphors. Kalk, Magnesia und Eisenoxyd	0,0150	0,0100	0,0125

Hinsichtlich Schmidt's Vergleichungen dieser Resultate mit den bei der Analyse des Magensafts anderer Thiere gefundenen (2) und der Beziehungen der Menge des secernirten Magensafts zu der Körpermasse müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Verdauungsversuche mit diesem Magensaft hat E. v. Schröder (3) angestellt.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCII, 42; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 242; Pharm. Centr. 1855, 76. Ausführlich in Grünewaldt's Dissertation: Succi gastrici humani indoles physica et chemica, ope fistulae stomachalis indagata (Dorpati 1853); Arch. f. physiol. Heilk. XIII. Jahrg., 459; im Ausz. Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXXXIV, 3. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 583. — (3) Succi gastrici humani vis digestiva, ope fistulae stomachalis indagata (Dorpati 1853); Arch. f. physiol. Heilk. XIII. Jahrg., 459; im Ausz. Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXXXIV, 3.

C. Schmidt (1) hat das Pankreassecret untersucht, welches von einem Hund mit gut verheilter Pankreasfistel gewonnen wurde. Dieses Secret war ein klares farbloses Fluidum von stark alkalischer Reaction, ohne besonderen Geruch, von 1,010 bis 1,011 spec. Gew.; es schäumte stark beim Schütteln, wandelte Stärkmehlkleister bei 37° augenblicklich zu Gummi und Zucker um, zerlegte die Fette, trübte sich bei 70° und gerann vollständig bei 72° in weifsen Flocken. Es wurde durch Alkohol und Holzgeist coagulirt; das Coagulum war in reinem Wasser wieder löslich und zersetzte Stärkmehl und Butter gleich der ursprünglichen Substanz. Durch Sieden wurde diese Fermentwirkung aufgehoben, ebenso durch Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Metaphosphorsäure und Quecksilberchlorid, welche starke weifse Niederschläge bildeten; Essigsäure, schweflige Säure, gewöhnliche Phosphorsäure, Kali und Ammoniak hinderten schon zu wenigen Tropfen hinzugesetzt die Wirkung, ohne Trübung oder Niederschlag zu bewirken. Der beim Austrocknen des Secrets in dünnen Schichten über Schwefelsäure im luftleeren Raume bleibende Rückstand löste sich wieder klar in Wasser, und die Wirkung auf Stärkmehl blieb dabei fast unverändert; beim Trocknen dickerer Schichten bei 30 bis 50° wurde ein Theil des Ferments zersetzt. Unter 0° schieden sich aus dem Pankreassecret vor dem Erstarren schleimartige Gallertgerinnsel aus, die im Vergleich zu der übrig gebliebenen Flüssigkeit schwächer alkalisch waren und die Wirkung auf Stärkmehl in höherem Grade als letztere zeigten. Drei zu verschiedenen Zeiten aufgefangene Portionen *A*, *B* und *C* des Pankreassecrets ergaben die Zusammensetzung :

Pankreatische Flüssigkeit.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCII, 33; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 239; Pharm. Centr. 1855, 34. Ausführlich in Kröger's Dissert. de succo pancreatico (Dorpati 1854).

	A	B	C	Mittel
Wasser	97,678	97,993	98,463	98,045
Feste Stoffe	2,322	2,007	1,537	1,955
Organische Substanz (Ferment)	1,638	1,245	0,921	1,271
Unorganische Basen und Salze	0,683	0,752	0,616	0,684
Natron (an d. Ferment gebunden)	0,3818	0,2858	0,3249	0,331
Chlornatrium	0,1917	0,3484	0,2110	0,250
Chlorkalium	0,1008	0,1059	0,0738	0,093
Phosphors. Kalk	0,0051	0,0100	0,0051	0,007
Phosphors. Magnesia mit Spuren von Eisenoxyd	0,0024	0,0006	0,0005	0,001
Dreibasisch - phosphors. Natron . .	0,0015	—	—	0,001
Kalk (an das Ferment gebunden) .	—	—	—	—
Magnesia (desgl.)	—	0,0015	0,0006	0,001

Bezüglich Schmidt's Vergleichungen und physiologischer Betrachtungen müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Blut. Das mehrfach behauptete (1) normale Vorkommen des Mangans im Blut ist von Glénard (2) bestritten, von Burin du Buisson (3) vertheidigt worden. — W. Berlin (4) erklärt die krystallisirbare organische Substanz des Blutes (5) für Hämatin. — Wittich (6) giebt als eine Darstellungsweise für globulinfreies Hämatin an, defibrinirtes Blut (oder mit Aether in dem Maſse versetztes, als der Aether beim Schütteln aufgenommen wird, und filtrirtes Blut) mit sehr concentrirtem wässerigem kohlens. Kali zu versetzen, bis die unter dem sich ausscheidenden Gerinnsel befindliche Flüssigkeit farblos ist, das abfiltrirte und bei höchstens 50° vollständig getrocknete Gerinnsel mit absolutem Alkohol anzurühren und während einiger Tage bei mäſsiger Wärme (unter 50°) in einem verschlossenen Gefäſs zu digeriren, und die rothe Flüssigkeit nach dem Abkühlen zu filtriren, wo das Filtrat eine alkoholische Lösung von

(1) Vgl. z. B. Jahresber. f. 1849, 530; f. 1852, 702. — (2) J. pharm. [3] XXVI, 184. — (3) J. pharm. [3] XXVI, 420. — (4) Aus d. Nederl. Lancet in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXXXII, 274. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 702; f. 1853, 594. — (6) J. pr. Chem. LXI, 11; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 345.

(vielleicht durch Vermittlung einer geringen Menge kohlens. Kalis gelöstem) Hämatin sei. Hinsichtlich des Näheren und der von Wittig angegebenen Reactionen des Hämatins verweisen wir auf die Abhandlung. — Ueber den Dichroïsmus des Blutfarbestoffs machte Brücke (1) Mittheilungen.

Galle: Taurin.

A. Strecker (2) hat Versuche über die künstliche Darstellung des Taurins $C_4H_7NO_6S_2$ angestellt. Redtenbacher (3) hatte bereits versucht, das Taurin aus schwefliger Säure, Aldehyd und Ammoniak künstlich zu bereiten, aber nur das dem Taurin isomere saure schwefligs. Aldehyd-Ammoniak $C_4H_7NO_6S_2$ erhalten. Strecker versuchte folgende Darstellungsweisen. Da schwefels. Methyloxyd bei Behandlung mit Ammoniak Sulfomethylan und Holzgeist liefert ($2[C_2H_3O, SO_3] + NH_3 = C_2H_5NO_6S_2 + C_2H_4O_2$), so liefse sich von der Einwirkung des Ammoniaks auf schwefels. Aethyloxyd die Bildung von $C_4H_7NO_6S_2$, Taurin oder einem damit isomeren Körper, und Alkohol erwarten; Strecker fand jedoch, dafs schwefels. Aethyloxyd bei Einwirkung von Ammoniak sich anders verhält, und Aethaminschwefelsäure (4) bildet. Bei der Einwirkung von Methylamin auf schwefels. Methyloxyd ist die Bildung einer Verbindung $C_4H_7NO_6S_2$ zu erwarten; im Fall aber diese Taurin wäre, müfste das Taurin bei der Zersetzung durch Alkalien Methylamin geben, was nicht der Fall ist, da auch nach Strecker's Versuchen unter diesen Umständen nur Ammoniak entwickelt wird. Bei der Einwirkung von schwefligs. Ammoniak auf salpetrigs. Aethyloxyd — wo Taurin sich entsprechend der Gleichung $C_4H_5NO_4 + 6\,SO_2 + 2\,HO = C_4H_7NO_6S_2 + 4\,SO_3$ bilden könnte, wenn sich das sal-

(1) Wien. Acad. Ber. XI, 1070 (im Auss. Pharm. Centr. 1854, 216); XIII, 485. — (2) Das Labor. d. Univ. Christiania (1854), S. 98; Ann. Ch. Pharm. XCI, 97; J. pr. Chem. LXII, 449; Pharm. Centr. 1854, 667; Phil. Mag. [4] VIII, 286; Compt. rend. XXXIX, 61; Ann. ch. phys. [3] XLII, 363. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 919. — (4) Jahresber. f. 1850, 416.

petrigs. Aethyloxyd, Gerhardt's Ansicht über diesen Körper entsprechend, wie eine Nitroverbindung $C_4H_5(NO_4)$ und zwar dem Nitronaphtalin $C_{20}H_7(NO_4)$ analog verhielte, welches letztere in ähnlicher Weise Naphthionsäure (1) bildet — entsteht kein Taurin, sondern Aetherschwefelsäure. Aber isäthions. Ammoniak NH_4O, $C_4H_5S_2O_7 = C_4H_7NO_6S_2 + 2\ HO$, welches bei 130° schmilzt, verliert bei 210 bis 220° 2 Aeq. Wasser und wird dabei unter einiger Färbung fest und zu Taurin; der Rückstand löst sich leicht in Wasser, und aus der wässerigen Lösung scheiden sich auf Zusatz von wenig Alkohol einige gefärbte Flocken, und aus der von diesen getrennten Flüssigkeit auf Zusatz von mehr Alkohol farblose Krystalle aus, welche alle Eigenschaften des Taurins zeigen.

Gehirn. Schlofsberger (2) hat, im Anschlufs an die Untersuchungen von Hauff und Walther (3) und seine eigenen (4) über den Wasser- und Fettgehalt des Gehirns, die an dem noch anatomisch normalen Gehirn eines 74jährigen Weibes erhaltenen Resultate mitgetheilt. Es wurden nach Procenten gefunden :

	Rindensubstanz d. Grofshirns		Balken
	Rechte Hemisph.	Linke Hemisph.	
Wasser	87,6	88,4	73,9
Fett	4,0	4,0	12,5

Er schliefst auf eine Abnahme der in Aether löslichen Stoffe (des Fetts) im Gehirn der Greise — zu welchem Resultat auch Bibra (5) gekommen ist — und auf eine Zunahme des Wassergehalts.

Schlofsberger fand ferner, dafs die Asche der grauen Rindensubstanz des Menschen und der höheren Thiere stets alkalisch, die der weifsen Substanz (des Balkens) stets sauer reagirt; doch zeigte sich die Intensität der

(1) Jahresber. f. 1850, 501. — (2) Ann. Ch. Pharm. XC, 381; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 682. — (3) Jahresber. f. 1852, 703. — (4) Jahresber. f. 1853, 613. — (5) Vergleichende Unters. über d. Gehirn, Mannheim 1854, S. 13 f.

Reaction in sehr verschiedenem Grade. Die graue Substanz giebt in Sauerstoffgas verbrannt ziemlich leicht reine weifsgraue Asche (es wurden erhalten von grauer Substanz eines Kalbes 1,0, eines 74jährigen Weibes 1,2 pC. weifse Asche), während die weifse Substanz selbst bei längerem Glühen nur schwarzgraue Asche giebt (der Balken des Kalbes ergab 1,8, der eines 74 jährigen Weibes 1,7 pC.).

Cerebrospinal-Flüssigkeit.

Deschamps und Bussy (1) hatten angegeben, in der Cerebrospinalflüssigkeit sei ein Kupferoxyd reducirender Bestandtheil enthalten, welcher als Traubenzucker betrachtet wurde, indefs nicht zur Gährung zu bringen war. W. Turner (2) untersuchte Cerebrospinalflüssigkeit, welche zu zwei verschiedenen Zeiten durch Punctur einer Spina bifida bei einem Kind erhalten worden; die Flüssigkeit, von 1,006 spec. Gew., war klar, zeigte beim Stehen kein Coaguliren (die ein drittes Mal erhaltene Flüssigkeit war schwach gelblich und bildete beim Stehen ein deutliches Coagulum), und reagirte alkalisch; sie zeigte beim Erhitzen Opalisiren, bei Zusatz von Salpetersäure bildete sich ein weifser Niederschlag; beim Kochen mit Kupferoxydhydrat trat Reduction des letzteren zu Oxydul ein, mittelst der Maumené'schen Probe (3) liefs sich aber kein Zucker nachweisen, und eben so wenig liefs sich die Flüssigkeit in Gährung versetzen. Turner spricht sich für die Abwesenheit von Traubenzucker aus, läfst aber unentschieden, welcher andere Körper die Reduction des Kupferoxyds hier bewirkte.

Rückenmark.

Bibra (4) hat im Anschlufs an seine Untersuchungen über das Gehirn (5) ähnliche Forschungen über das Rückenmark und die Nerven ausgeführt. Der Wassergehalt wurde

(1) Bull. de l'Acad. de Médec. Déc. 1852. — (2) London R. Soc. Proceedings VII, 89; Phil. Mag. [4] VIII, 213; Chem. Gaz. 1854, 314; J. pr. Chem. LXIII, 378; Instit. 1855, 110. — (3) Jahresber. f. 1850, 612. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCI, 1; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 179; Pharm. Centr. 1854, 737. — (5) Jahresber. f. 1853, 610; ausführlich in: Vergleichende Unters. über d. Gehirn, Mannheim 1854.

Rückenmark. auch hier durch Trocknen bei 100°, der Fettgehalt durch Ausziehen der getrockneten Substanz mittelst Aether bestimmt.

Bei der Untersuchung des (von den umschliefsenden Häuten getrennten) Rückenmarks wurde bei gröfseren Thieren der Nackentheil a, der Rückentheil b und der unterste Theil (oberhalb der *Cauda equina*) c, bei Vögeln die obere Hälfte *α* und die untere Hälfte *β* besonders in Arbeit genommen; wo Nichts bemerkt ist, wurde das ganze Rückenmark untersucht. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

		Fett	Wasser	Feste Theile
Mann von 44 Jahren (Typhus)	a	24,02	66,61	9,37
	b	25,33	66,14	8,53
	c	25,98	65,77	8,25
Weib von 40 Jahren (Phtisis pulm.)	a	25,78	65,45	8,77
	b	25,36	65,84	8,80
	c	26,25	66,22	7,53
Fötus v. 4 Monat.		2,50	90,90	6,60
Hauskatze	a	21,45	69,80	8,75
	b	22,04	70,90	7,06
	c	23,14	70,00	6,86
Hauskatze	a	22,30	69,68	8,02
	b	22,71	70,09	7,20
	c	23,08	69,74	7,18
Fleischerhund	a	24,89	67,34	7,77
	b	25,30	68,45	6,25
	c	24,36	68,14	7,50
Hühnerhund	a	23,45	69,32	7,23
	b	23,72	67,83	8,45
	c	24,26	69,52	6,22
Hund, 1 Tag alt		3,21	89,94	6,85
Fuchs	a	22,37	69,42	8,21
	b	21,63	69,67	8,70
	c	23,25	69,40	7,35
	a	27,31	66,18	6,51
Altes mageres Pferd	b	26,29	67,80	5,91
	c	21,40	70,88	7,72
Schwein	a	27,40	66,10	6,50
	b	25,37	67,73	6,90
	c	22,90	69,46	7,64
Schwein	a	21,80	67,90	10,30
	b	22,73	67,76	9,51
	c	26,54	65,52	7,94
Reh	a	27,15	73,63	9,22
	b	20,35	71,30	8,35
	c	18,70	71,57	9,73
Schaf	a	22,00	69,29	8,71
	b	22,47	70,96	6,57
	c	20,00	73,30	6,70
Schaf	a	21,32	69,80	8,88
	b	20,35	70,88	8,85
	c	19,66	70,97	9,37
Ochse	a	25,60	65,76	8,64
	b	27,35	65,20	7,45
	c	21,52	69,12	9,36
Ochse	a	25,37	65,48	9,15
	b	27,14	63,61	9,25
	c	26,53	63,80	9,67
Feldhase	a	23,07	70,00	6,97
	b	23,22	67,06	9,72
	c	21,37	68,69	9,94
Kaninchen	a	22,02	72,72	5,26
	b	22,29	71,51	6,20
	c	19,15	71,83	9,02
Hausratte		18,03	73,25	8,72
Wilde Ente	α	21,47	66,43	12,10
	β	20,21	69,14	10,65
Wilde Ente	α	23,00	69,00	9,00
	β	18,05	72,91	9,04
Grauer Reiher	α	16,92	74,01	9,07
	β	16,31	74,31	9,38
Feldhuhn		21,72	69,60	8,68
Haustaube		15,33	73,24	11,43
Sperber		14,94	74,16	10,90
Krähe		20,00	64,61	15,39
Elster		14,30	70,27	15,43
Dohle		13,77	73,37	12,86
Grünspecht		12,35	72,64	15,01
Buntspecht		16,66	73,33	10,01

Rückenmark.

Bibra hebt hervor, dafs der Fettgehalt des Rückenmarks bedeutend gröfser ist, als der des Gehirns, und dafs der geringere Fettgehalt des Rückenmarks beim Fötus und Neugeborenen dem gleichfalls kleineren Fettgehalt des Gehirns unter diesen Umständen correspondirt.

Die Fette des Rückenmarks sind dieselben, wie die im Gehirn enthaltenen; sie bestehen aus Cerebrinsäure, Cholesterin und einer Reihe fetter Säuren von sehr verschiedenen Schmelzpunkten und Eigenschaften. Das Rückenmarkfett enthält mehr Cholesterin, als das Gehirnfett. Bibra theilt über die Zusammensetzung des Rückenmarkfetts folgende Einzelnheiten mit, bemerkt jedoch, dafs sich eine genaue Trennung der verschiedenen Theile (A Cerebrinsäure, B Cholesterin, C Gemenge fetter Säuren) nicht erreichen liefs und dafs bei Untersuchung verschiedener Individuen derselben Art differirende Resultate erhalten wurden.

Rückenmarkfett v.	A	B	C	Rückenmarkfett v.	A	B	C
Frau v. 40 Jahren	30,6	32,8	37,6	Hund	24,0	60,3	15,7
Mann v. 36 Jahren	23,7	54,2	22,1	Hund	20,0	53,0	27,0
Ochse	22,5	63,3	14,2	Wilde Ente	23,5	56,0	20,3
Ochse	18,9	66,4	14,7	Reiher	18,4	61,4	20,2
Ochse	25,7	55,0	19,3				

Den Phosphorgehalt des Rückenmarkfettes fand Bibra kleiner, als den des Gehirnfettes (1). Er fand an Phosphor im Rückenmarkfett :

Mensch	Pferd	Ochse	Schwein	Gans
1,21 u. 1,32	1,78	1,25 bis 1,37	1,35	1,80 pC.

Im Wasserextracte des Rückenmarks konnte eben so wenig, wie in dem des Gehirns, Kreatin, Kreatinin oder Inosinsäure gefunden werden, auch nicht Inosit oder

(1) Die im Jahresber. f. 1853, 613 angegebenen Zahlen für den Phosphorgehalt beziehen sich auf das Gehirnfett, nicht auf das ganze Gehirn.

Rückenmark. Hypoxanthin, wohl aber Milchsäure und Spuren flüchtiger Fettsäuren. Neben dem beim Kochen der Flüssigkeit gerinnenden Eiweifs enthielt dieselbe noch eiweifsartige Substanzen, die nicht durch Kochen coagulirbar waren.

Bezüglich der unorganischen Bestandtheile des Rückenmarks erhielt Bibra folgende Resultate. *A* bedeutet den trockenen fettfreien Rückstand von 100 frischer Substanz, *B* die Asche von 100 frischer Substanz, *C* die Asche von 100 trockener fettfreier Substanz; dann ist die Zusammensetzung der Asche in Procenten angegeben.

		Mensch	Mensch	Ochse	Schwein	Pferd
	A	8,25	8,36	9,67	7,90	6,71
	B	0,35	0,36	0,49	0,35	0,28
	C	4,18	4,30	4,80	4,47	3,98
Phosphors.	Kali	39,25	52,77	59,90	26,69	40,32
„	Natron	24,82	22,30	20,00	23,33	25,24
„	Kalk	21,00	16,10	12,33	26,21	18,02
„	Magnesia	13,67	7,00	6,66	22,50	14,42
Eisen		1,26	1,83	1,11	1,27	2,00
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
In Wasser	lösl. Salze	64,07	75,07	79,90	50,02	
„ „	unlösl. Salze	35,93	24,93	20,10	49,98	

Das Rückenmark der Ente ergab 0,36 pC. von der frischen und 4,22 pC. von der trockenen fettfreien Substanz an Asche. Alle Rückenmark-Aschen enthielten unwägbare Mengen Chlor, keine Schwefelsäure.

Nerven. Hinsichtlich des chemischen Verhaltens der Nerven erinnert Bibra zuerst an das von Kölliker und Lehmann in dieser Beziehung Gefundene. Nach den Versuchen, welche er über die Einwirkung von Essigsäure auf Stücke des Nervus ischiadicus, die vom Neurolemm befreit waren, anstellte, schliefst er, dafs die Nervenröhren aus einer dem leimgebenden Gewebe sehr nahe kommenden Substanz bestehen; übrigens werden durch die Essigsäure auch eiweifsartige Substanzen ausgezogen. Die Bestimmung des Fett- und des Wassergehalts, in derselben Weise wie für das Gehirn und das Rückenmark ausgeführt, ergab :

	Fett	Wasser	Feste Theile
1) Kind v. ½ Jahr:			
N. ischiadicus	6,06	64,55	29,39
2) Frau v. 36 Jahren, Phtisis:			
N. cruralis	38,72	44,99	16,29
N. brachialis	30,20	50,27	19,53
N. ischiad. oben	26,37	59,00	14,63
N. ischiad. unten	24,25	58,42	17,33
3) Mann v. 78 Jahren, abgemagert, dünne Nerven:			
N. cruralis	13,65	53,64	32,71
N. brachialis	4,04	68,68	27,28
N. ischiad.	8,86	66,14	25,00
4) Frau v. 78 Jahren, links gelähmt:			
links N. cruralis	70,80	15,00	14,20
links N. brachialis	17,55	59,04	23,41
links N. ischiad ob.	50,56	32,40	17,04
links N. ischiad. unt.	43,00	39,30	17,70
rechts N. ischiad. ob.	44,77	39,16	16,07
rechts N. „ unt.	43,51	41,51	14,98
5) Mann v. 87 Jahren:			
N. cruralis	27,40	54,14	18,46
N. brachialis	3,90	68,68	27,24
N. ischiad. oben	18,61	62,30	19,09
N. ischiad. unten	11,83	67,22	20,95
N opticus	20,00	68,57	11,43
6) Pferd:			
N. cruralis	5,20	75,01	19,79
N. ischiadicus	13,26	69,23	17,51
N. d. Cauda eq.	9,17	77,97	12,86
Katze:			
N. ischiadicus	13,14	56,52	30,34
Feldhase:			
N. ischiadicus	12,84	64,46	22,76
Kaninchen:			
N. ischiadicus	15,55	57,55	26,68

Das Nervenfett enthielt bei 1) (Nerv. ischiad.) viel Cholesterin, 8 pC. Cerebrinsäure und ein oleïnartiges Fett; bei 3) hauptsächlich Margarin und Oleïn; bei 5) aus dem N. cruralis 14,9 pC. Cerebrinsäure, nur wenig Cholesterin, im übrigen Margarin und Oleïn, aus dem N. ischiadicus aber fast nur Margarin und Oleïn (nur 1,5 pC. Cerebrinsäure und sehr wenig Cholesterin), aus dem N. opticus 28,6 pC. Cerebrinsäure, viel Cholesterin und die festen fetten Säuren des Gehirns (kein Margarin); aus dem N. cruralis und ischiadicus eines Mannes von 93 Jahren 3,4 pC. Cerebrinsäure, 0,9 Cholesterin, 95,0 Margarin und Oleïn, 0,7 feste fette Säuren des Gehirns; das Nervenfett bei dem Pferde: Nerven.

	Cerebrinsäure	Cholesterin	Fette Säuren d. Gehirns, Margarin u. Oleïn
N. cruralis	39,1	8,0	52,9
N. ischiad.	11,5	3,0	85,5
N. d. Cauda eq.	30,4	8,7	60,9

Die Asche der Nerven enthielt (*B* u. *C* haben dieselbe Bedeutung wie S. 698; die Nummern beziehen sich auf die entsprechenden Objecte der vorstehenden Tabelle):

Nerven.

	Mensch 2) N. ischiad.	Mensch 5) N. brach.	Mensch 5) N. ischiad.	Pferd N. ischiad u. crur.
B	0,76	1,16	0,63	0,65
C	4,22	4,28	3,13	3,48
Phosphors. Kali	23,63	18,32	14,04	38,08
„ Natron	17,73	15,29	16,66	25,00
Chlornatrium	26,81	22,53	21,40	2,70
Phosphors. Kalk	18,08	22,50	26,19	18,01
Phosphors. Magnesia	12,27	20,06	19,86	15,01
Eisen	1,48	1,80	1,85	1,20
	100,00	100,50	100,00	100,00
In Wasser lösl. Salze	68,17	56,14	52,10	65,78
„ „ unlösl. „	31,83	43,86	47,90	34,22

Bibra hat noch mehrere andere Bestimmungen mitgetheilt, für welche die näheren Nachweise (z. B. der betreffenden Nerven) fehlen. Die hier mitgetheilten Zahlen genügen, die sehr wechselnde Zusammensetzung der Nerven zu zeigen. — Hinsichtlich des Gehalts der Nerven an Phosphor theilt Bibra nur mit, dafs er mit dem Gehalt an Cerebrinsäure steigt und fällt.

Ueber das ausgebreitete Vorkommen einer dem Nervenmarke analogen Substanz in den thierischen Geweben machte Virchow (1) Mittheilung, ohne dafs jedoch die fragliche Substanz in chemischer Beziehung genauer characterisirt wäre.

Knochen.

Fremy (2) hat chemische Untersuchungen über die Knochen veröffentlicht. Er bespricht zunächst die früheren Forschungen über diesen Gegenstand, wobei indefs mehrere Arbeiten, namentlich die von Heintz (3), nicht berücksichtigt sind und manches schon früher mit Sicherheit Bekann-

(1) Aus d. Arch. f. pathol. Anat. VI, Heft 4 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXXXIV, 145. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLIII, 47; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 129. Die allgemeineren Resultate auch Compt. rend. XXXIX, 1052; Instit. 1854, 420; J. pharm. [3] XXVII, 5; J. pr. Chem. LXIV, 257; Pharm. Centr. 1855, 68. — (3) Jahresber. f. 1849, 534.

tes als bisher zweifelhaft und unentschieden hingestellt wird. Knochen.
Sodann handelt er über die näheren Bestandtheile der Knochen. Die s. g. leimartige Substanz der Knochen, welche Robin und Verdeil als *Osseïn* bezeichneten, stellte Fremy dar durch längere Einwirkung von Salzsäure, die mit etwa der 9fachen Menge Wasser verdünnt war, auf die Knochen, wiederholtes Auswaschen des organischen Rückstands mit kaltem und dann mit heifsem Wasser und zuletzt mit Alkohol und mit Aether. Das so dargestellte Osseïn hinterliefs beim Verbrennen nur unerhebliche Mengen Asche; es hat dieselbe Zusammensetzung wie der Leim; es verwandelt sich beim Kochen mit Wasser langsam (Osseïn aus den Knochen junger Thiere schneller als das aus den Knochen alter Thiere), sehr rasch hingegen beim Kochen mit verdünnten Säuren in Leim, mit welchem es gleiche Zusammensetzung hat, wie Fremy durch folgende Analysen erhärtete :

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff
Osseïn aus Ochsenknochen	49,2	7,8	17,9	25,1
	50,4	6,5	16,9	26,2
Reiner Leim	50,0	6,5	17,5	26,0

Fremy vergleicht die Umwandlung des Osseïns in Leim der Umwandlung der Cellulose in Dextrin; er fand, dafs 1 Grm. bei 130° getrocknetes Osseïn nach der Umwandlung genau 1 Grm. bei 130° getrockneten Leim giebt. Er betrachtet das Osseïn als im freien Zustand in den Knochen enthalten; bei dem Kochen eines Knochens mit Wasser wird das Osseïn der äufseren Schichten in Leim umgewandelt (nach Fremy schützen dann diese die inneren Schichten vor der Einwirkung des Wassers), und die so von Osseïn befreiten Knochentheile enthalten keinen Kalk im freien Zustand. — Er bestimmte noch die procentische Zusammensetzung des Osseïns von verschiedenen Thieren :

Knochen.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff
Osseïn aus den Knochen v. Kalb .	49,9	7,3	17,2	25,6
" " Eule .	49,1	6,8	—	—
" " Karpfen	49,8	7,1	—	—
Rennthierschuh . .	49,3	6,2	17,4	27,1
Fischbein	50,8	7,4	16,5	23,3
	50,9	7,3	16,3	25,5

Die organische Substanz der Schildkrötenschale wird bei Einwirkung von siedendem Wasser oder Säuren nur äufserst langsam umgewandelt; sie unterscheidet sich auch in ihrer Zusammensetzung von dem Osseïn und dem Leim und enthält nach zwei Analysen :

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff u. Schwefel
53,6	7,2	16,3	22,9
53,6	7,3	16,4	22,7

Das in der angegebenen Art gereinigte Osseïn löst sich niemals vollständig in Wasser, sondern hinterläfst stets einen geringen Rückstand einer eiweifsartigen Substanz, bei deren Lösung in Salzsäure unter Zutritt der Luft sich blaue Färbung zeigt, und welche gröfstentheils aus Blutgefäfsen besteht. — Noch enthalten die Knochen eine geringe Menge einer nicht näher untersuchten organischen Substanz, welche in Säuren bei weitem löslicher ist, als das Osseïn.

Bezüglich Fremy's Mittheilungen über die unorganischen Bestandtheile der Knochen heben wir Folgendes hervor. Der in den Knochen enthaltene phosphors. Kalk ist 3 CaO, PO_5, denn bei Einwirkung einer neutralen Lösung von salpeters. Silberoxyd auf (mittelst Wasser, Alkohol und Aether gereinigtes) Knochenpulver entsteht gelbes dreibasisches phosphors. Silberoxyd, die Flüssigkeit bleibt neutral und es entwickelt sich keine Kohlensäure. In den Knochen sei auch eine geringe Menge phosphors. Magnesia-Ammoniak enthalten; bei dem Kochen der Knochen mit Wasser nehme dieses geringe Mengen schwefels. und phosphors. Salze, kohlens. Alkalien und von Chlorverbindungen der Alkalien auf. Fremy hielt es endlich noch

für nöthig, die Anwesenheit des Fluors in den Knochen zu vertheidigen. Knochen.

Bei der Analyse der Knochen betrug die Summe der quantitativ bestimmten Bestandtheile (des Osseïns, der Kohlensäure, der Phosphorsäure, des Kalks, der Magnesia) stets etwa 5 pC. weniger, als das angewendete Gewicht Substanz; Fremy schreibt den Verlust auf Rechnung des Wassers, des Ammoniaks, des Fluorwasserstoffs und löslicher organisch-saurer Salze.

Bei der Untersuchung der verschiedenen Schichten desselben Knochens — der jüngeren äufseren und der älteren inneren — fand Fremy im Allgemeinen für die verschiedenen Schichten dieselbe Zusammensetzung. Er erhielt folgende Resultate (die untersuchten Knochen waren bei 100° getrocknet; nachher erkannte Fremy, dafs die Knochen bei dieser Temperatur noch 3 bis 4 pC. Wasser zurückhalten; bei den später folgenden Analysen ist nicht angegeben, bei welcher Temperatur die untersuchte Substanz getrocknet war):

	Asche	$3 CaO, PO_5$	$3 MgO, PO_5$	CaO, CO_2
Humerus einer Frau von 22 Jahren:				
Aeufsere Schichte	63,4	57,9	1,5	6,8
Mittlere Schichte	65,7	59,6	1,5	6,8
Innere Schichte	64,6	58,7	1,5	6,8
Femur einer Frau von 22 Jahren:				
Aeufsere Schichte, nahe am Hals .	61,0	59,4	1,3	7,7
Innere Schichte, „ „ „	63,0	58,5	1,3	7,9
Aeufsere Schichte des Mittelstücks	62,9	—	—	—
Innere Schichte „ „	61,5	—	—	—
Femur einer Frau von 80 Jahren:				
Aeufsere Schichte	65,1	60,9	1,2	7,5
Mittlere Schichte	64,3	57,9	1,2	9,7
Innere Schichte	64,5	55,9	1,3	9,7
Humerus von einem Ochsen:				
Aeufsere Schichte, nahe am Hals	70,4	65,0	1,7	7,7
Innere Schichte, „ „ „	70,1	65,4	1,7	7,9
Aeufsere Schichte des Mittelstücks	70,2	64,1	1,7	8,6
Innere Schichte „ „	70,1	64,6	1,7	7,9
Aeufsere Schichte der Extremität	69,2	64,3	1,7	7,9
Innere Schichte „ „	70,2	65,0	1,7	8,1
Femur einer ausgewachsenen Kuh:				
Aeufsere Schichte	66,6	—	—	—
Mittlere Schichte	66,8	—	—	—
Innere Schichte	66,4	—	—	—

Knochen.

An demselben Knochen enthält der schwammige Theil (nach der Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether) eine kleinere Menge feuerbeständiger Bestandtheile, als der dichte Theil (1) :

	Asche	$3CaO, PO_5$	$3MgO, PO_5$	CaO, CO_2
Femur eines Knaben von 18 Monaten:				
Dichter Theil	61,0	58,0	0,5	—
Schwammiger Theil	57,0	—	—	—
Femur eines Mannes von 30 Jahren:				
Dichter Theil	65,0	57,7	1,3	9,3
Schwammiger Theil	56,0	52,0	1,3	—
Femur einer Frau von 88 Jahren:				
Dichter Theil	60,7	53,8	1,3	9,3
Schwammiger Theil	55,2	50,3	1,2	7,0
Femur eines todtgeborenen Kalbes:				
Dichter Theil	60,4	—	—	—
Schwammiger Theil	57,5	—	—	—

Das Alter des Individuums scheint auf die Zusammensetzung der Knochen nicht erheblich einzuwirken, wie Fremy aus folgenden Resultaten der Analyse schliefst :

	Asche	$3CaO, PO_5$	$3MgO, PO_5$	CaO, CO_2
Femur eines Fötus von 6 Monaten	63,0	58,9	—	5,8
Femur eines lebensfähig geborenen Mädchens	63,0	58,9	0,5	2,5
Femur eines Knaben von 18 Monaten	61,6	58,0	0,5	2,5
Erste Verknöcherungen in der Knorpelsubstanz eines Foetus	60,0	—	—	—
Femur einer Frau von 22 Jahren	61,0	59,4	1,3	7,7
Femur eines Mannes von 30 Jahren	63,2	57,7	1,2	9,3
Femur eines Mannes von 40 Jahren	64,2	56,3	1,3	10,2
Femur einer Frau von 80 Jahren	64,6	57,1	1,2	7,5
Femur einer Frau von 88 Jahren	60,7	53,8	1,3	9,3
Femur einer Frau von 97 Jahren	60,8	51,9	1,3	9,3
Femur eines Kalbes von 5 Monaten	65,1	60,4	1,2	8,4
Femur eines jungen Stiers	69,3	60,5	1,9	8,4
Humerus eines Ochsen	70,4	64,1	2,1	7,7
Femur einer ausgewachsenen Kuh	66,4	—	—	9,3
Femur einer alten Kuh	68,3	59,6	3,3	7,9
Femur eines Lammes	67,7	61,3	1,5	8,4
Femur eines ausgewachsenen Hammels	70,0	63,8	1,3	7,7

(1) Nach einer Mittheilung von Gorup-Besanez (Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 223) fand E. Schröder in den Rippenknochen einer an Knochenbrüchigkeit zu Grunde gegangenen Kuh 6,15 pC. kohlens. Kalk, 0,18 phosphors. Magnesia, 32,10 phosphors. Kalk, 61,62 Knorpelsubstanz.

Nur der Gehalt der Knochen an kohlens. Kalk scheine mit dem Alter zuzunehmen; die Knochensubstanz eines jungen Kalbes enthalte gewöhnlich 6 pC., die einer Kuh oder eines Ochsen 9 pC. kohlens. Kalk. Knochen.

Bezüglich der Entwicklung der Knochen schliefst Fremy, dafs sie keineswegs auf einer allmäligen Incrustation des Knorpels mit Kalksalzen beruht, sondern der Knochen entwickle sich als solcher im Ganzen.

Die Resultate zahlreicher Analysen, welche Fremy bezüglich der Zusammensetzung der Knochen von Thieren aus verschiedenen Klassen erhielt, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (F bedeutet Femur, H Humerus, a den dichten, b den schwammigen Theil) :

	Asche.	$3\,CaO, PO_5$	$3\,MgO, PO_5$	CaO, CO_2
Männl. Fötus v. 4 Mon. F	61,7	60,2	—	—
Männl. Fötus v. 6 Mon. F	62,8	60,2	—	—
Weibl. Fötus F . .	63,0	—	—	—
Weibl. Fötus v. 7 M. H	62,8	—	—	—
Neugeborn. Mädchen F	64,8	60,8	—	—
Knabe v. 18 Mon. F	64,6	61,5	—	—
Frau v. 22 Jahren, Schulterbl. . . .	63,3	60,0	—	—
Frau v. 22 J., Schädel	64,1	57,8	1,7	10,9
Frau v. 22 Jahren F	64,6	—	—	—
Frau v. 22 Jahren H	64,1	—	—	—
Mann F b . . .	61,0	—	—	—
Mann F a . . .	65,0	—	—	—
Mann v. 40 Jahren F	64,2	56,9	1,3	10,2
Frau v. 80 Jahren F	64,6	60,9	1,2	7,5
Frau v. 81 Jahren F	64,5	58,1	1,2	10,0
Frau v. 88 Jahren F	64,3	57,4	1,3	9,3
Frau v. 88 Jahren F b	59,7	54,0	1,2	7,0
Frau v. 97 Jahren F	64,9	57,0	1,2	9,3
Egypt. Mumie (Weib) F	65,0	58,7	1,7	5,9
Saky F	64,0	—	—	—
Kinkajou F . . .	62,0	—	—	—
Genette	70,2	—	—	—
Hündin F	62,1	59,0	1,2	6,1
Junge Löwin F . .	64,7	60,0	1,5	6,3
Panther F	65,6	—	—	—
Kaninchen F . . .	66,3	58,7	1,1	6,3
Meerschweinchen .	71,8	—	—	—

	Asche.	$3\,CaO, PO_5$	$3\,MgO, PO_5$	CaO, CO_2
Indischer Elephant .	66,8	62,2	1,2	5,6
Rhinoceros v. Java .	65,3	60,0	2,3	5,2
Pferd F	70,4	—	—	—
Todtgebornes Kalb F b	61,5	60,5	1,2	—
Todtgebornes Kalb F a	64,4	59,4	1,7	5,2
Kalb v. 5 Mon. F .	69,1	61,2	1,2	8,4
Ausgewachsene Kuh F	70,7	—	—	—
Kuh F	71,5	—	—	—
Alte Kuh F . . .	71,1	—	—	—
Alte Kuh F . . .	71,3	62,5	2,7	7,9
Ochse H	70,4	61,4	1,7	8,6
Ochse H	70,2	62,4	1,7	7,9
Stier F	69,8	59,8	1,5	8,4
Lamm F	67,7	60,7	1,5	8,1
Hammel F . . .	70,0	62,9	1,3	7,7
Junge Ziege F . .	68,0	58,3	1,2	8,4
Cachelot	62,9	51,9	0,5	10,6
Walfisch b . . .	57,5	—	—	—
Adler	70,5	60,6	1,7	8,4
Geyer	66,2	—	—	—
Uhu	71,3	61,6	1,5	8,8
Straufs a	70,0	—	—	—
Straufs b	67,0	—	—	—
Trappe	71,1	—	—	—
Junges Huhn . .	68,2	64,4	1,1	5,6
Truthahn	67,7	68,8	1,2	5,6
Rephuhn	70,7	65,4	—	—
Reiher	70,6	62,5	1,5	10,2

	Asche.	$3 CaO, PO_5$	$3 MgO, PO_5$	CaO, CO_2
Drossel	66,6	63,0	—	—
Fliegenvogel, Kopfknochen	55,0	—	—	—
Fliegenvogel, Kn. d. Glieder	59,0	—	—	—
Kriechente	73,5	68,4	1,3	5,6
Meerschildkröte, oberes Schild	64,3	58,0	1,2	—
Meerschildkröte, oberes Schild	64,0	56,0	1,2	10,7
Krokodil, Hautknochen	64,6	58,3	Spur	9,7
Krokodil	64,0	58,3	0,5	7,7
Schlange	67,5	—	—	—
Kabeljau	61,3	55,1	1,3	7,0
Kabeljau	61,2	55,0	1,3	6,5
Barbe	60,2	—	—	—
Zunge	54,0	—	—	—
Alse	50,0	—	—	—
Karpfen	61,4	58,1	1,1	4,7
Hecht	66,9	64,2	1,2	4,7
Aal	57,0	56,1	Spur	2,2
Froschfisch, grofser Wirbel	57,8	—	—	—
Froschfisch, Zähne	61,0	—	—	—
Tetrodon, Kinnlade mit Zähnen	76,0	—	—	—
Diodon, Hautdornen	68,8	—	—	—
Haifisch	62,6	—	—	—
Rochen, Knorpel	30,0	27,7	Spur	4,8
Rochen	65,3	64,4	Spur	1,8
Lamprete, Kopf mit Zähnen	2,2	—	—	—

Knochen. Fremy hebt hervor, welche Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der Knochen von Thieren aus sehr verschiedenen Klassen sich zeigt. Die Knochen der vollständig entwickelten Wirbelthiere enthalten selten mehr als 64 pC. phosphors. Kalk und einen bis zu 10 pC. steigenden Gehalt an kohlens. Kalk; der Gehalt an phosphors. Magnesia beträgt im Allgemeinen 2 pC. Die Knochen von Pflanzenfressern scheinen etwas reicher an Kalksalzen zu sein, als die von Fleischfressern; die Knochen der Vögel schliefsen sich in ihrer Zusammensetzung denen der pflanzenfressenden Säugethiere, und die Knochen der Reptilien schliefsen sich denen der fleischfressenden Säugethiere an. Die Knochen der s. g. Knochenfische ergeben dieselbe Zusammensetzung wie die der Säugethiere, aber die harten Theile der s. g. Knorpelfische enthalten nur eine sehr geringe Menge von Kalksalzen.

Für die verknöcherten Stellen, welche in den Arterien sehr alter Individuen vorkommen, fand Fremy, dafs sie dieselben Kalksalze und nahezu in demselben Verhältnifs enthalten, wie die Knochensubstanz; dafs sie aber kein Osseïn enthalten, sondern eine eiweifsartige Substanz, welche

bei Einwirkung siedenden Wassers ungelöst bleibt und sich nicht in Leim verwandelt. Fremy fand in den verknöcherten Stellen der Aorta *A* einer Frau von 88, *B* einer Frau von 82 Jahren : Knochen.

	Asche	CaO	PO_5	CO_2	MgO
A	74,2	42,4	30,2	5,2	Spur
B	78,2	48,9	28,9	4,0	Spur

Bei der Untersuchung fossiler Knochen fand Fremy das Osseïn derselben nach sehr wechselnden Mengenverhältnissen zerstört und durch verschiedene incrustirende Mineralsubstanzen (namentlich Kieselerde, schwefels. Kalk, Fluorcalcium und hauptsächlich kohlens. Kalk) ersetzt. In einigen fossilen Knochen war gar kein Osseïn mehr enthalten, in andern noch 8, 10 und selbst bis zu 20 pC., und dieses Osseïn liefs sich noch, ebenso wie das aus frischen Knochen dargestellte, in Leim umwandeln. Die incrustirenden Mineralsubstanzen dringen hauptsächlich in die schwammigen Knochen ein; aus dem Gehalt eines fossilen Knochens an Osseïn läfst sich nicht auf das Alter des Knochens schliefsen. Die Einzelresultate von Fremy's Analysen fossiler Knochen sind folgende :

	Asche	3 CaO, PO_5	3 MgO, PO_5	CaO, CO_2	SiO_3 u. CaFl	Organische Substanz
Ochse aus den Höhlen v. Oreston :						
Aeufseres des Metatarsus . .	80,4	71,1	1,5	11,8	—	10,3
Inneres " " . .	80,6	71,5	1,7	11,3	—	11,0
Schwammiges des Metatarsus .	84,2	63,8	1,2	5,2	17,2	8,0
Rhinoceros v. Sensan (Dep. d. Gars) :						
Rückgrat	83,4	59,0	—	41,3	2,6	Spur
Rhinoceros ebendaher : Rippen .	83,1	66,8	—	27,5	1,4	Spur
Hyäne aus d. Höhlen von Kirkdala :						
langer Knochen	75,5	72,0	1,8	4,7	—	20,0
Rhinoceros, Rückenwirbel . . .	69,5	25,7	0,4	57,5	8,5	—
Rhinoceros, Humerus	73,0	32,4	0,4	64,0	6,2	—
Rhinoceros, Zähne	90,4	65,2	0,7	13,8	14,5	—
Mastodon, Stofszahn	90,4	56,5	0,7	18,1	24,2	—
Bär, dichter Theil d. Knochens .	83,9	59,7	0,4	23,6	9,8	—
Bär, schwammiger Theil d. Knochens	76,7	23,1	1,2	67,5	14,0	—
Panzerthier, Schuppen	80,7	55,0	0,4	23,8	12,4	—
Anoplotherium, Schwanzwirbel .	84,0	53,1	0,4	20,4	19,4	—
Schildkröte, Rückgrat	87,0	61,1	0,7	10,6	18,6	—

Geweihe u. a. Fremy fand für die Zusammensetzung der Hirschgeweihe und ähnlicher Gebilde ähnliche Zahlen, wie für die schwammigen Theile der Knochen (1); es ergab an Asche:

Ausgewachsenes Rennthier	67,5 pC.	Hirschkuh	66,8 pC.
Rennthier (junges Geweih)	47,2 "	Hirsch (junges Geweih)	46,1 "
Ausgewachsener Dammhirsch	57,4 "	Hirsch von 5 Jahren	61,9 "
		Hirsch von 7 Jahren	62,6 "

Die Mengen der einzelnen Salze bestimmten sich:

	Asche	$3CaO,PO_5$	$3MgO,PO_5$	CaO,CO_2
Geweih eines Hirsches v. 5 Jahren	61,9	58,1	Spur	3,8
Geweih eines Hirsches v. 7 Jahren	62,6	58,8	Spur	6,1

Zähne. Für die Zähne von Thieren fand Fremy, dafs das Email derselben eine ganz andere Zusammensetzung hat, wie die Knochensubstanz, die Elfenbeinsubstanz aber in der Zusammensetzung der Knochensubstanz nahe steht und das die Zähne einiger Thiere umgebende s. g. Cäment damit identisch zu sein scheint (2). Von dem Zahn eines Hippopotamus ergab

das Email		die Elfenbeinsubstanz	
Organ. Substanz, unlöslich in Salzsäure	3,0	Kalk	35,3
Phosphors. Kalk	86,6	Phosphorsäure	28,3
Kohlens. Kalk	3,4	Magnesia	2,9
Magnesia	Spur	Kohlensäure	2,8
In Salzsäure lösliche organische Subst., Alkalisalze, Fluorcalcium u. a.	7,0		
	100,0		

(1) Saenz Diez (Ann. Ch. Pharm. XC, 303; J. pr. Chem. LXIII, 55; Pharm. Centr. 1854, 655) fand den hornartigen Auswuchs auf der Nase des Rhinoceros hauptsächlich aus leimgebendem Gewebe bestehend; die Substanz ergab nur 2,39 pC. Asche, und der organische Theil nach Abrechnung der Asche 50,55 pC. Kohlenstoff, 7,36 Wasserstoff, 15,68 Stickstoff, 0,38 Schwefel und 26,03 Sauerstoff.

(2) Wir theilen hier die Resultate mit, welche Wicke (Ann. Ch. Pharm. XC, 100; J. pr. Chem. LXII, 311; Pharm. Centr. 1854, 571) bei der Analyse von fossilem Elfenbein aus Rufsland erhielt. Es ergab *A* der Zahnknochen, *B* die Zahnrinde

	Phosphors. Kalk	Phosphors. Magnesia	Kohlens. Kalk	Eisenoxyd	Thonerde	Kieselerde	Fluorcalcium	Wasser	Organ. Subst.
A	67,94	1,98	18,45	Spur	—	—	—	6,26	6,38
B	47,51	0,53	10,83	1,63	0,72	0,24	1,24	9,63	28,57

Von dem Zahn eines Ochsen ergab — Zähne.

	d. Cäment	d. Email	d. Elfenbeinsubstanz
Asche	67,1	96,9	74,8
Phosphors. Kalk	60,7	90,5	70,8
Phosphors. Magnesia	1,2	Spur	4,3
Kohlens. Kalk	2,9	2,2	2,2

Fisch-schuppen. Die Fischschuppen sind den Knochen ähnlich zusammengesetzt, enthalten indessen mehr organische Substanz als die gewöhnlichen Knochen; die organische Substanz hat dieselbe Zusammensetzung wie die der Knochen, und wird auch bei dem Kochen zu Leim. Fremy fand in den

	Asche	$3 CaO, PO_5$	$3 MgO, PO_5$	CaO, CO_2
Schuppen einer Lepisostee	59,3	51,8	7,6	4,0
» vom Coffrefisch	51,0	44,6	»	5,2
» » Umberfisch	41,9	36,4	0,7	2,0
» » Hecht	43,4	42,5	Spur	1,3
» » Karpfen	34,2	33,7	Spur	1,1

Die Schuppen verschiedener Schlangen ergaben eine ganz andere Zusammensetzung; sie lassen nur eine geringe (nicht über 3 pC. betragende) Menge alkalischer Asche und bestehen fast ausschliefslich aus einer ähnlichen gelatinösen Substanz wie die, aus welcher die Epidermis besteht.

Schalen von Crustaceen. Ferner untersuchte Fremy die, von unorganischen Substanzen hauptsächlich kohlens. Kalk enthaltenden, Schalen von Crustaceen. Er fand in der Schale

	$3 CaO, PO_5$	CaO, CO_2	Organ. Subst.
vom Seekrebs (Langouste)	6,7	49,0	44,3
» Flufskrebs	6,7	56,8	36,5

Hinsichtlich des organischen Theils der Schalen der Crustaceen sind Fremy's Angaben in gröfserem Widerspruch mit dem bereits darüber Bekannten, als er vermuthet. Bekanntlich ist die organische Substanz der Krebsschalen identisch mit der in dem äufseren Skelet der Maikäfer, und diese, in Kali unlösliche, stickstoffhaltige Substanz wurde von Odier vor langer Zeit als *Chitin* unterschieden. Für Fremy ist das Chitin eine von Braconnot mit diesem Namen bezeichnete, stickstofffreie, mit der Cellulose isomere Substanz. Es scheint hier einige Confusion desje-

Schalen von Crustaceen. nigen, was über das Vorkommen von Cellulose und über das von Chitin bei Thieren bekannt ist (1), stattgefunden zu haben; Fremy giebt übrigens mit Bestimmtheit an, das Chitin (dargestellt durch Ausziehen der Kalksalze aus dem Panzer einer Crustacee mittelst kalter verdünnter Salzsäure, Waschen des Ungelösten mit Wasser, Kochen desselben mit Kalilösung, und nachheriges Waschen der Substanz mit Wasser, Alkohol und Aether) sei stickstofffrei gewesen und habe (im Mittel von 2 Analysen) 43,35 pC. Kohlenstoff und 6,65 Wasserstoff ergeben.

Conchylienschalen u. a. Einige Muschelschalen hinterlassen nach Fremy bei Behandlung mit Salzsäure eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz, die er als *Conchiolin* bezeichnet und in welcher er 50,0 pC. Kohlenstoff, 5,9 Wasserstoff, 17,5 Stickstoff und 26,6 Sauerstoff fand; diese Substanz wird durch die Einwirkung von siedendem Wasser nicht zu Leim umgewandelt; selbst concentrirte Säuren und Alkalien lösen sie nur sehr langsam. Sie habe viele Aehnlichkeit mit der organischen Substanz aus der hornartigen Axe der Gorgonen, welche 49,4 pC. Kohlenstoff, 6,3 Wasserstoff, 16,8 Stickstoff und 27,5 Sauerstoff ergab und sich ebenso verhält. Das Conchiolin unterscheide sich von den eiweifsartigen Substanzen, sofern es durch Salzsäure bei Zutritt der Luft nicht unter blauer Färbung gelöst werde.

In den Axen verschiedener Pennatula-Arten fand Fremy aufser einer in Säuren löslichen auch eine in Säuren unlösliche organische Substanz; in dem unorganischen Theil vorherrschend kohlens. Kalk. Es hinterliefsen an Asche die Axen

von Pennatula spinosa	40,0 pC.	Pennatula phosphorea	45,2 pC.
„ „ grisea	31,2 „	desgl., andere Art	48,0 „

Die Axen zweier Arten Pennatula ergaben:

	3 CaO, PO₅	CaO,CO₂	In Säuren unlösliche organ. Subst.	In Säuren lösliche organ. Subst.
I.	23,70	44,26	16,40	15,64
II.	16,00	53,57	11,10	19,33

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 595.

W. E. Logan und T. S. Hunt (1) fanden in der Schale von *Lingula ovalis* nach dem Glühen 85,79 pC. phosphors. Kalk, 11,75 kohlens. Kalk, 2,80 Magnesia. In einer fossilen, im Kalkstein bei Hawkesbury in Canada vorkommenden *Lingula*-Art fanden sie 44,70 pC. phosphors. Kalk (3 CaO, PO_5), 6,60 kohlens. Kalk, 4,76 kohlens. Magnesia, 8,60 Eisenoxyd mit einer Spur Thonerde, 27,90 unlöslichen kieseligen Rückstand, 5,00 flüchtige Substanz; diese fossilen Muscheln entwickelten beim Erhitzen den Geruch nach verbranntem Horn und ammoniakalische Dämpfe. Conchylienschalen u. a.

Cloëtta (2) erhielt bei Versuchen, die von Verdeil (3) in dem Lungengewebe aufgefundene eigenthümliche Säure aus Ochsenlungen darzustellen, diese Säure nicht. Er erhielt indefs nach mancherlei Manipulationen eine geringe Menge einer anderen krystallinischen Substanz, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen, da die Angaben wenig genügend sind. Lungengewebe.

A. Morin (4) glaubt, das Albumin in der Milch sei nicht mit einer Basis verbunden, und darin liege der Grund dafür, dafs das Albumin nicht sogleich bei dem Erhitzen der Milch bis zu 100° oder dem Zusatz von Essigsäure ausgeschieden werde. Das Caseïn sei in der Milch mit Natron verbunden enthalten und trenne sich von diesem bei dem Gerinnen. Die Milch enthalte eine erhebliche Menge einer leimgebenden Substanz (Morin nennt dieselbe *Galactin*), und liefere bei dem Kochen oder enthalte bereits gebildet eine kleine Menge Leim. In 1000 Th. abgerahmter Kuhmilch habe er gefunden : Milch.

(1) Sill. Am. J. [2] XVII, 235; Phil. Mag. [4] VII, 335; Pharm. Centr. 1854, 487. — (2) Aus d. Verhandl. d. Züricher naturf. Gesellsch. 1854, 1 in Pharm. Centr. 1854, 869. — (3) Jahresber. f. 1851, 596. — (4) J. pharm. [3] XXV, 428; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 96; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 509.

Milch.

Caseïn 36,188 / Natron 0,477	= gelöstem Caseïn	36,615
Butter		13,782
Albumin		3,904
Milchzucker . . .		36,000
Leimgebende Substanz / Leim . .		3,824
Zusammengesetzte, in Alkohol lösl. Subst.		5,424
Basisch-phosphors. Kalk . .		2,562
Chlornatrium . . .		0,564
Summe dieser Bestandtheile .		102,675
Wasser		897,325

Spirgatis (1) erhielt aus den in Kreuth aus Ziegenmilch bereiteten Molken 0,597 pC. Asche, und fand in dieser (nach Abrechnung einer geringen Menge Kohle und Kohlensäure) 17,24 pC. Chlornatrium, 43,23 Chlorkalium, 16,30 Kali, 4,59 Kalk, 2,42 Magnesia, eine Spur phosphors. Eisenoxyd, 14,17 Phosphorsäure und 2,05 Schwefelsäure.

S. g. Milchsteine.

R. Wild (2) fand in einer in den Zitzen einer Ziege gefundenen Concretion 40 pC. unorganische (vorzugsweise phosphors. Kalk mit wenig phosphors. Magnesia, sodann Spuren von Eisen, Chlor und Schwefelsäure) und 60 pC. organische Substanz (Proteïnverbindungen, vorzugsweise Thierfibrin, eine geringe Menge Eiweifs, wahrscheinlich auch Caseïn).

Verdauungsgase.

Valentin (3) theilt mit, die Zusammensetzung der Verdauungsgase (nach Volumprocenten) bei zwei durch Verblutung getödteten Pferden gefunden zu haben :

	I.					II.		
	a	b	c	d	e	a	b	c
Kohlensäure . .	44,3	18,8	19,4	77,7	47,9	55,6	41,8	71,6
Kohlenwasserstoff	0,9	0,5	0,8	4,1	11,8	—	5,0	7,0
Schwefelwasserstoff	2,7	1,6	1,4	2,0	0,5	4,9	4,5	3,7
Wasserstoff . .	0,7	—	0,1	4,7	13,8	13,3	—	0,2
Sauerstoff . .	7,2	5,8	5,0	1,3	1,5	0,8	—	1,2
Stickstoff . . .	44,2	77,3	73,3	10,2	24,4	25,4	48,7	16,3

I : a Gas des Magens, b des oberen Theils, c des unteren Theils des Dünndarms, d des Blinddarms, e des mittleren Theils des Mastdarms. — II : a Gas des Magens, b des mittleren Theils des Dünndarms, c des Blinddarms.

(1) N. Repert. Pharm. III, 337; Pharm. Centr. 1854, 862. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXIX, 257; Pharm. Centr. 1854, 805. — (3) Arch. f. phys. Heilk. XIII. Jahrg., 356.

Fäces.

W. Marcet (1) suchte die eigenthümlichen Bestandtheile der Fäces von Menschen und Thieren im gesunden Zustand zu erforschen. — Werden gesunde menschliche Fäces mit Alkohol vollständig ausgekocht, so sei der dann bleibende Rückstand unlöslich in Aether und siedendes Wasser entziehe ihm nur phosphors. Magnesia-Ammoniak. Die geklärte alkoholische Lösung scheide bei längerem Stehen einen Niederschlag aus (in diesem glaubte Marcet eine eigenthümliche körnige Substanz und eine olivenfarbige, bei 25 bis 26° schmelzende, fette Säure zu finden, welche letztere er als *Excretolinsäure* bezeichnet), von welchem sie abzugiefsen und dann mit Kalkmilch zu mischen sei. Der hier sich abscheidende Kalk-Niederschlag sei braun, und nach dem Trocknen entziehe ihm Aether einen krystallisirbaren Körper, welcher als *Excretin* bezeichnet wurde; das Excretin krystallisire in seideartigen Krystallen, sei leicht löslich in Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, reagire schwach alkalisch, werde durch verdünnte Mineralsäuren nicht zersetzt, schmelze zwischen 95 und 96°, und enthalte kleine Mengen Stickstoff und Schwefel. Marcet glaubt, das Excretin sei gewöhnlich in den menschlichen Fäces im freien Zustand enthalten. Aus dem mittelst Aether vom Excretin befreiten Kalkniederschlag lasse sich meistens durch Behandlung mit Salzsäure noch Margarinsäure abscheiden, und derselbe enthalte auch noch einen Farbstoff, welcher dem des Bluts oder dem von Harley aus Harn dargestellten (vgl. S. 715) ähnlich sei. — Die Fäces fleischfressender Thiere enthalten kein Excretin, wohl aber eine ihm ähnliche Substanz und Buttersäure; die Fäces des Krokodils enthalten Cholesterin und keine Harnsäure; Harnsäure, aber kein Cholesterin, finde sich in den Fäces der Boa; die Fäces der pflanzenfressenden

(1) London R. Soc. Proceedings VII, 153; Phil. Mag. [4] IX, 65; Chem. Gaz. 1854, 378; J. pr. Chem. LXIII, 382; Instit. 1855, 119.

Thiere enthalten kein Excretin, keine Buttersäure, kein Cholesterin.

Harn.

Ueber den Gehalt des Harns an Salpetersäure nach dem Genufs von Ammoniaksalzen vgl. S. 313. Ueber das Vorkommen von Hippursäure im menschlichen Harn machte Duchek (1) Mittheilungen; über die Ausscheidung von Harnstoff bei Azoturie Ohme (2), über die Ausscheidung von Harnstoff und Chloriden bei Krankheiten überhaupt Alfr. Vogel (3). Studien zur Urologie im Allgemeinen veröffentlichte Beneke (4); sie beziehen sich auf die Menge des ausgeschiedenen Harns unter verschiedenen Umständen, seinen Gehalt an Phosphorsäure, Schwefelsäure u. a. Ueber den Harn verschiedener Altersstufen machte Rummel (5) und über den Harn im Zusammenhange mit dem Ernährungsprocesse Falck (6) Mittheilungen. Wittstein (7) untersuchte einen sehr wässerigen und eiweifshaltigen Harn, und R. Wild (8) den Harn eines an *Hämorrhagia perniciosa* Leidenden.

Frerichs und Städeler (9) fanden bei der Prüfung von Reynoso's Angabe (10), dafs bei dauernder Respirationsstörung sich Zucker im Harn finde, unter solchen Umständen nur zweifelhaften Zuckergehalt, in einigen Fällen aber Allantoïn im Harn.

(1) Aus d. Prager med. Vierteljahresschr. in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXXXIV, 8. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXIX, 133. — (3) Henle u. Pfeufer's Zeitschr. f. rationelle Medicin, neue Folge, IV, 362; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXXXIII, 275. — (4) Aus d. Arch. f. wissensch. Heilk. I, Heft 4 in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXXXIII, 273. — (5) Aus d. Verhandl. d. phys. med. Gesellsch. zu Würzburg, V in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXXXIV, 278. — (6) Aus d. deutschen Klinik, 1854 in Schmidt's Jahrb. d ges. Med. LXXXIV, 277. — (7) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 568. — (8) Arch. Pharm. [2] LXXX, 8; Pharm. Centr. 1854, 831. — (9) Müller's Arch. f. Physiologie 1854, 294; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. LXXXV, 146; Pharm. Centr. 1854, 864. — (10) Jahresber. f. 1851, 603.

A. H. Hassal (1) beharrt bei der von ihm schon früher (2) ausgesprochenen Ansicht, dafs der Harn bei krankhaftem Zustand des menschlichen Körpers häufig Indigo enthalte; er giebt jetzt an, die Identität dieses Pigments mit Indigo durch Umwandlung desselben in Isatin und in Anilin dargethan zu haben. Auch Sicherer (3) hat aus Harn einen, doch erst auf Zusatz starker Säuren sich ausscheidenden, blauen, dem Indigo mindestens sehr ähnlichen Farbstoff erhalten und untersucht. Nach Mittheilungen von A. Martin und von Buchner (4) ist der aus dem Harn mancher krankhaften Individuen durch Salzsäure ausgeschiedene blaue Farbstoff, welchen Martin als *Urokyanin* bezeichnet, dem Indigo allerdings sehr ähnlich, und unterscheidet sich von diesem eigentlich nur durch geringe Löslichkeit in Alkohol und in Aether. — G. Harley (5) machte weitere Mittheilungen über den Farbstoff des Harns, welchen er schon früher (6) als modificirtes Hämatin betrachtete, und beschrieb seine Versuche über diesen als *Urohämatin* bezeichneten Körper und die Verbindung desselben mit animalischem Harze. Harn.

(1) London R. Soc. Proceedings VII, 122; Phil. Mag. [4] VIII, 233; Chem. Gaz. 1854, 320; J. pr. Chem. LXIII, 381. — (2) Jahresber. f. 1853, 606. — (3) Ann. Ch. Pharm. XC, 120; Pharm. Centr. 1854, 608. — (4) Aus N. Repert. Pharm. III, Nr. 7 in Arch. Pharm. [2] LXXXI, 62. — (5) Aus d. Verh. d. phys. med. Gesellsch. zu Würzburg, V in J. pr. Chem. LXIV, 264. — (6) Jahresber. f. 1852, 209.

Analytische Chemie.

Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

A. Streng (1) hat eine volumetrische Methode von allgemeiner Anwendbarkeit, welche sich an Bunsen's Verfahren (Jahresber. f. 1853, 619) anschliefst, publicirt. Sie beruht im Wesentlichen auf der Anwendung des schon von Penny (Jahresber. f. 1850, 599; f. 1851, 633; f. 1852, 720) hierzu zuerst vorgeschlagenen sauren chroms. Kalis als Oxydationsmittel, des Zinnchlorürs als Reductionsmittel und des Jodkaliumstärkekleisters als Erkennungsmittel der beendigten Reaction. Streng giebt, wie Penny, dem sauren chroms. Kali den Vorzug vor dem übermangans. Kali, weil es leicht durch Umkrystallisiren rein erhalten werden könne, beim Schmelzen ohne Zersetzung alles hygroscopische Wasser verliere und weil seine Lösung sich lange Zeit ohne Aenderung ihres Gehalts aufbewahren lasse; endlich sei auch die Vollendung der Reaction so sicher zu erkennen, dafs die damit erzielten Resultate denen vermittelst des übermangans. Kalis nicht nachstehen. Versetzt man eine stark saure Lösung von Zinnchlorür mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung und verdünntem Stärkekleister und fügt dann tropfenweise eine Lösung von saurem chroms. Kali

(1) Pogg. Ann. XCII, 57; Ann. Ch. Pharm. XCII, 411; J. pr. Chem. LXII, 306; Dingl. pol. J. CXXXIII, 220; Pharm. Centr. 1854, 683; Chem. Gaz. 1854, 250. 269.

hinzu, so bewirkt jeder Tropfen an der Stelle, wo er niederfällt, eine Ausscheidung von Jod, die aber sogleich durch Einwirkung des Zinnchlorürs wieder verschwindet; dabei wird die Flüssigkeit nach und nach durch Chromchlorid schwach grünlich gefärbt, bis plötzlich nach Zusatz von nur einem Tropfen der Chromlösung ein Punkt eintritt, wo die ganze Flüssigkeit intensiv blau gefärbt und fast undurchsichtig erscheint. Es ist dann alles Zinnchlorür in Zinnchlorid verwandelt. Auf der stark reducirenden Wirkung des Zinnchlorürs und auf der Leichtigkeit, mit der man den Gehalt einer Lösung von Zinnchlorür durch das Chromsalz rasch und sicher ermitteln kann, beruhen die angegebenen Bestimmungen. Hierzu sind folgende Flüssigkeiten erforderlich : 1) Eine Lösung von saurem chroms. Kali. Das durch Umkrystallisiren gereinigte käufliche Salz wird im Porcellantiegel bis zum Schmelzen erhitzt und von dem nach dem Erkalten pulverig zerfallenden Salz 10 Grm. in $\frac{1}{2}$ oder 1 Liter Wasser gelöst, so dafs 1 CC. der Lösung 0,02 oder 0,01 Grm. festes Salz enthält. 2) Eine Lösung von Zinnchlorür. Man löst gutes käufliches Stanniol in starker Salzsäure und verdünnt mit der 2- bis 3fachen Menge Wasser; der Gehalt dieser Lösung wird vor jedem Versuch durch die Chromlösung ermittelt. 3) Eine Lösung von Jodkalium von beliebigem Gehalt und 4) eine klare Stärkelösung. Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

1. *Bestimmung des Zinns.* — Das Verfahren ist, wie schon angedeutet, das von Penny angegebene, nur wird der Punkt der vollendeten Reaction nicht mittelst essigs. Bleioxyd oder Schwefelcyankalium und Eisenvitriol erkannt. Von der auf metallisches Zinn oder Zinnchlorür zu prüfenden Substanz wird eine gewisse Quantität in der Siedehitze in Salzsäure gelöst, die Lösung in einem auf weifsem Papier stehenden Becherglas mit einigen Tropfen Jodkalium und Stärkekleister versetzt und aus der Bürette chroms. Kali tropfenweise unter Umrühren zugesetzt, bis die Flüssigkeit plötzlich durch die Jodstärke blau und fast undurch-

Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

sichtig erscheint. Die Reaction findet nach der Gleichung: $3\ SnO + Cr_2O_6 = 3\ SnO_2 + Cr_2O_3$ statt. Aus der verbrauchten Chromlösung berechnet man den Zinngehalt nach der Gleichung $x = \frac{3\ Sn\ .\ 100\ .\ c\ .\ C}{KO,\ Cr_2O_6\ .\ A}$, wo C die Anzahl von Cubikcentimetern der verbrauchten Chromlösung, c den Gehalt an festem Chromsalz in 1 CC. der Lösung, A die angewendete Menge der zinnhaltigen Substanz und x die gesuchte Zinnmenge in Procenten bezeichnet. Will man Zinnchlorid auf seinen Zinngehalt untersuchen, so löst man eine gewogene Menge in Salzsäure, fällt das Zinn durch Zink aus, löst ersteres wieder in Salzsäure und verfährt wie eben angegeben. Streng fand, wie Penny, dafs 100 Theile Zinn 83,2 Th. sauren chroms. Kalis entsprechen; es lassen sich deshalb diese Zahlen statt der Aequivalente in die Formel einführen und diese ist dann $x = \frac{100.100.c.C}{83,2\ .\ A}$. In käuflichem Stanniol fand Streng volumetrisch 96,75, durch Gewichtsanalyse 96,85 pC. Zinn. Die Auflösung des Zinns in siedender Salzsäure läfst sich durch Zusatz eines Tropfens Platinchlorid beschleunigen.

2. *Bestimmung der Chromsäure.* — Man erhitzt in einem Kolben eine gewogene Menge der chroms. Verbindung mit einem Ueberschufs von (aus der Bürette zugefügtem) Zinnchlorür und Salzsäure, giefst sodann in ein Becherglas, versetzt mit Jodkalium und Stärkekleister, und bestimmt mittelst der Chromlösung die Menge des überschüssig zugesetzten Zinnchlorürs. Alsdann liest man an beiden Büretten die Menge des zugesetzten Zinnchlorürs und die der Chromlösung ab, giefst nun von der Zinnlösung 10 bis 20 CC. in ein Becherglas und titrirt ihren Gehalt mittelst des Chromsalzes. Ist G = der Anzahl CC. Zinnchlorür, zur Reduction der Chromsäure zugesetzt; g = der Anzahl CC. Zinnchlorür, zur Probe auf ihren Zinngehalt verwendet; K = der Anzahl CC. Chromlösung zur Oxydation des überschüssigen Zinnchlorürs angewendet; C = der Anzahl CC.

Chromlösung, zur Oxydation von g Zinnlösung erforderlich, c = Gehalt der Chromlösung und A = angewandte Substanz, so giebt die Gleichung : Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

$$x = \frac{2\ CrO_3\ .\ 100\ .\ 100\ .\ c}{3\ Sn\ .\ 83{,}2\ .\ A}\left(\frac{G\ .\ C}{g} - K\right)$$

die Menge der Chromsäure in der untersuchten Substanz.

3. *Bestimmung des Kupfers.* — Da auch Kupferchlorür, ähnlich dem Zinnchlorür, die durch Chromlösung aus Jodkalium und Stärke erzeugte Jodstärke so lange zerstört, so lange noch Kupferchlorür vorhanden ist, so läfst sich das Kupfer in gleicher Weise, wie das Zinn, bestimmen. Man löst die kupferhaltige Substanz in Wasser oder einer Säure; wenn Salpetersäure hierzu nöthig ist, mufs diese durch Verdampfen mit Salzsäure wieder zerstört werden. Sodann versetzt man zuerst mit kohlens. Natron bis zur schwach sauren Reaction, dann mit Milch- oder Traubenzucker und erwärmt gelinde; endlich fügt man Kali im Ueberschufs zu und digerirt in mäfsiger Wärme, bis alles Kupfer als Oxydul gefällt ist. Man versetzt nun mit überschüssiger Salzsäure, läfst etwas erkalten, bringt die Flüssigkeit in ein Becherglas, versetzt mit Jodkalium und Stärke und titrirt mit der Chromlösung, bis Bläuung eintritt. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung : $3\ Cu_2O + Cr_2O_6 = 6\ CuO + Cr_2O_3$, und die Berechnung nach der Gleichung $x = \frac{100\ .\ c\ .\ C\ .\ 6\ Cu}{KO,\ Cr_2O_6\ .\ A}$, worin die Buchstaben die bei der Bestimmung des Zinns angeführte Bedeutung haben. Streng überzeugte sich durch einen Versuch, dafs ein Zuckergehalt der Flüssigkeit ohne Einflufs auf das Resultat ist; das sich beim Zusatz von Jodkalium bildende Kupferjodür ist ebenfalls ohne schädliche Einwirkung, da es von der Salzsäure gelöst und durch die Chromsäure ebenfalls oxydirt wird.

4. *Bestimmung des Bleis.* Sie beruht auf der Ueberführung des Metalls in Hyperoxyd in alkalischer Lösung durch Chlor, Behandeln des ausgewaschenen Bleihyperoxyds

Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

mit überschüssigem Zinnchlorür und Titrirung des letzteren mit der Chromlösung. Man löst die bleihaltige Substanz in Wasser oder Säuren und fügt Kali im Ueberschufs zu (Bleiglanz nach vorheriger Verwandlung in schwefels. Bleioxyd durch Salpetersäure). Die kalische Lösung erhitzt man mit überschüssiger Chlorkalklösung längere Zeit bis fast zum Sieden, wobei alles Blei in braunes Hyperoxyd übergeht. Der mit kochendem Wasser gewaschene Niederschlag wird vom Filter abgespritzt, letzteres zuerst mit Zinnchlorür, dann mit heifsem Wasser gewaschen, sodann überschüssiges Zinnchlorür zugefügt, bis alles Bleihyperoxyd in Chlorblei verwandelt ist: $SnO + PbO_2 = SnO_2 + PbO$. In der durch Erhitzen mit Salzsäure erhaltenen Lösung ermittelt man nun den Ueberschufs des Zinnchlorürs, wie oben angegeben. Zur Berechnung dient die Gleichung $x = \frac{Pb \cdot 100 \cdot 100 \cdot c}{83{,}2 \cdot Sn \cdot A}\left(\frac{C \cdot G \cdot}{g} - K\right)$.

5. *Bestimmung des Mangans, Kobalts und Nickels.* Man erhitzt den gepulverten Braunstein mit überschüssigem Zinnchlorür und Salzsäure ($SnO + MnO_2 = SnO_2 + MnO$), bis sich alles gelöst hat, und verfährt wie oben (1).

Bei der Analyse anderer Manganverbindungen verfährt man wie bei der Bleibestimmung, indem man die gelöste Manganverbindung mit überschüssigem Kali, dann mit Chlorkalk versetzt und digerirt. Das ausgeschiedene Manganhyperoxyd wird wie das Bleihyperoxyd behandelt. — In gleicher Weise verwandelt man eine gelöste Nickel- oder Kobaltverbindung durch Kali und Bleichkalk in die Oxyde Ni_2O_3 und Co_2O_3 und reducirt dieselben durch Zinnchlorür. — Mit Wismuth erhält man keine brauchbaren Resultate.

6. *Bestimmung des Quecksilbers.* — Man löst die Quecksilberverbindung in Salzsäure und erwärmt mit überschüssigem Zinnchlorür, bis alles Quecksilber abgeschieden ist. In der

(1) Vgl. hiermit auch das Verfahren von L. Müller, Jahresber. f. 1851, 635.

abgegossenen Lösung ermittelt man den Rest des Zinnchlorürs mit Chromlösung. $HgO + SnO = Hg + SnO_2$ und $Hg_2O + SnO = Hg_2 + SnO_2$. Volumetrische Analyse im Allgemeinen.

7. *Bestimmung des Chlors und seiner Sauerstoffsäuren, so wie des Jods.* — Man löst eine gewogene Quantität der Substanz in Wasser, erwärmt mit einer bekannten Menge Zinnchlorür und Salzsäure, und ermittelt den Ueberschufs des Zinnchlorürs. — Für das Jod kann man das Verfahren dadurch abkürzen, dafs man zu der Jodlösung Stärkekleister setzt und so lange vorsichtig von der Zinnchlorürlösung zufügt, bis die blaue Färbung auf Zusatz von einem Tropfen verschwunden ist. Die Berechnung geschieht dann nach der Gleichung :

$$x = \frac{J \,.\, 100 \,.\, 100 \,.\, c \,.\, C \,.\, G}{83{,}2 \,.\, Sn \,.\, g} .$$

8. *Bestimmung der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs.* — Man vermischt eine gewisse Quantität der zu prüfenden Verbindung mit Salzsäure, Stärke und Jodkaliumlösung und versetzt nun geradezu mit Chromlösung bis zum Blauwerden. $3\ SO_2 + Cr_2O_6 = 3\ SO_3 + Cr_2O_3$.

$$x = \frac{3\ SO_2 \,.\, c \,.\, C \,.\, 100}{KO,\ Cr_2O_6 \,.\, A} .$$

Werther (1) beschreibt den schon im Jahresbericht für 1853, S. 641 erwähnten Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in einer von Geisler etwas veränderten Form. Kohlensäure.

W. J. Russell (2) verbrennt, zur Bestimmung von Schwefel in organischen und unorganischen Substanzen, dieselben mittelst Quecksilberoxyd, bei Gegenwart von kohlens. Natron. In eine 13 bis 14 Zoll lange, am einen Ende geschlossene Verbrennungsröhre bringt man zuerst 2 bis 3 Grm. Quecksilberoxyd und dann eine Mischung von gleichen Theilen Quecksilberoxyd und kohlens. Natron. Bei Schwefel.

(1) Journ. pr. Chem. LXI, 99. — (2) Chem. Soc Qu. J. VII, 212; J. pr. Chem. LXIV, 320; Pharm. Centr. 1855, 192.

Schwefel. festen Substanzen mischt man dieselben wie bei einer organischen Analyse. Die Verbrennungsröhre ist mittelst eines Korks mit einer in Wasser tauchenden Gasentwickelungsröhre verbunden, welche zur Regulirung der Sauerstoffentwickelung und zur Verdichtung der Quecksilberdämpfe dient. Man umgiebt die Röhre nach und nach mit Kohlen, in der Art, dafs stets eine regelmäfsige Sauerstoffentwickelung stattfindet; nach vollendeter Verbrennung löst man den Röhreninhalt unter Zusatz einiger Tropfen Quecksilberchlorid in Wasser auf und versetzt mit Salzsäure. Wenn sich Schwefelquecksilber bildet, so wird dieses nach dem Abgiefsen der klaren Flüssigkeit in Salzsäure unter Zusatz von etwas chlors. Kali gelöst und aus dem klaren Filtrat die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum gefällt. — Bei flüchtigen schwefelhaltigen Verbindungen wendet man längere Röhren an; die Substanz wird in einem abgeplatteten Glaskügelchen in die Röhre gebracht und, wenn letztere an mehreren Stellen zum Glühen erhitzt ist, das Glaskügelchen mittelst eines dünnen Glasstabs zerbrochen und sodann die Gasentwickelungsröhre angefügt. Um den Fehler zu umgehen, der aus einem Schwefelsäuregehalt des kohlens. Natrons entspringt, macht man sich eine gröfsere Menge der Mischung von gleichen Theilen Quecksilberoxyd und wasserfreiem kohlens. Natron vorräthig, und bestimmt ein für allemal in 30 bis 40 Grm. dieser Mischung den Schwefelsäuregehalt.

Schwefelsäure. C. Mohr (1) empfiehlt zur volumetrischen Bestimmung gebundener Schwefelsäure ein Verfahren, welches sich an eine von seinem Vater angewendete Bestimmungsweise der Kohlensäure anschliefst. Nach dieser wird nämlich die Kohlensäure unter allen Umständen an Baryt gebunden und dieser nach dem Auswaschen mit einer Normalsalpetersäure (1 Aeq. in Grammen auf das Liter) und einer gleich starken

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 165; Pharm. Centr. 1854, 767; Dingl. pol. J. CXXXIII, 363.

Natronlösung in der Weise titrirt, dafs man den mit Lakmustinctur gefärbten Niederschlag mit einem Ueberschufs der Probesäure bis zur Verjagung der Kohlensäure erhitzt und dann mit dem Probenatron rückwärts titrirt. Hat man eine bestimmte Menge Barytsalz abgewogen und vor dem Fällen desselben mit kohlens. Ammoniak oder Natron eine unbekannte Menge eines schwefels. Salzes zugesetzt, so wird eine dem schwefels. Salze entsprechende Menge des Barytsalzes niedergeschlagen werden und nach dem Fällen mit kohlens. Alkalien eine kleinere Menge kohlens. Baryts erhalten werden. Aus dem fehlenden kohlens. Baryt berechnet sich die Menge der Schwefelsäure mit derselben Bestimmtheit, womit sich der kohlens. Baryt ermitteln läfst. Statt einer gewogenen Menge des Barytsalzes nimmt man ein bestimmtes Volum einer titrirten (1 Aeq. = 121,96 Grm. im Liter enthaltenden) Chlorbaryumlösung. Zur Bestimmung der Schwefelsäure in solchen Salzen, deren Basen mit Kohlensäure unlösliche Verbindungen bilden, mufs die Basis mit kohlens. Natron gefällt werden. Wenn diese Zersetzung vollständig ist, so enthält das Filtrat die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefels. Natron, im Ueberschufs mit kohlens. Natron. Es wird mit Salzsäure übersättigt, mit Chlorbaryumlösung gefällt und der Rest des Barytsalzes alkalimetrisch bestimmt. Schwefelsäure.

W. B. Rogers und R. E. Rogers (1) empfehlen, zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in einem Mineralwasser, dieses Gas durch Wasserstoff, den man in das zuletzt erhitzte und in einem passenden Gefäfse befindliche Wasser leitet, auszutreiben. Das mit dem freien Schwefelwasserstoff beladene Wasserstoffgas giebt seinen Schwefelgehalt an eine ammoniakalische Silberlösung ab; enthält das Wasser kein lösliches Schwefelmetall, sondern nur freien Schwefelwasserstoff, so läfst sich letzterer auch durch einen Strom von Kohlensäure verdrängen. Schwefelwasserstoff.

(1) Sill. Am. J. [2] XVIII, 213; Chem. Gaz. 1854, 410; J. pr. Chem. LXIV, 123; Pharm. Centr. 1854, 848.

Jod u. Chlor.

Weltzien (1) hat gefunden, dafs alkoholische Lösungen von Jod und salpeters. Silberoxyd sich nach der Gleichung : $6\ J + 6\ (AgO,\ NO_5) = 5\ AgJ + AgO,\ JO_5 + 6\ NO_5$ zersetzen (2). Man erhält ein Gemenge eines gelben mit einem weifsen Niederschlag, welchem durch Waschen mit Wasser etwas jods. Silberoxyd entzogen wird. Erwärmt man trockenes und fein geriebenes Jod mit geschmolzenem und ebenfalls gepulvertem salpeters. Silberoxyd, so entwickelt die gelb gewordene Masse neben Jod auch wasserfreie Salpetersäure in einzelnen Krystallen, die sich aber unter Bildung von Untersalpetersäure bei 40° schon zersetzen. Der Rückstand besteht aus Jodsilber und jods. Silberoxyd, das beim Schmelzen Sauerstoff entwickelt. Fällt man Chlorwasser mit salpeters. Silberoxyd, so erhält man, ohne dafs das Wasser Antheil an der Zersetzung nimmt, $^5/_6$ des Chlors als Chlorsilber, während $^1/_6$ desselben als chlors. Silberoxyd in Lösung bleibt.

Salpetersäure.

Schon im Jahresbericht für 1853, S. 654, wurde vorläufig einer Methode von Schlösing erwähnt zur Bestimmung von Salpetersäure, anwendbar auch bei Gegenwart von organischen Substanzen. Die ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens nebst Zeichnung der dazu dienenden Apparate ist jetzt erschienen (3). Es beruht, wie die Methode von Pelouze (4), darauf, dafs Salpetersäure in der Siedehitze durch Salzsäure und Eisenchlorür vollständig in Stickstoffoxydgas, unter Bildung von Wasser und Eisenchlorid zerfällt : $NO_5 + 6\ FeCl + 3\ HCl = NO_2 + 3\ Fe_2Cl_3 + HO$. Das bei Abschlufs von Luft über Kalkmilch aufgefangene Stickstoffoxydgas wird nach sorgfältiger Ueberfüllung in ein anderes Gefäfs durch Zufuhr von Sauerstoff in Salpetersäure verwandelt, und letztere volumetrisch

(1) Ann. Ch. Pharm. XCI, 43; J. pr. Chem. LXIII, 191; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 109; Ann. ch. phys. [3] XLII, 373. — (2) Vgl. Preufs' Untersuchung in Ann. Ch. Pharm. XXIX, 325. — (3) Ann. ch. phys. [3] XL, 479; J. pr. Chem. LXII, 142; im Ausz. (ohne Zeichnung) Pharm. Centr. 1854, 509. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 958.

mit einer Auflösung von Kalk in Zuckerwasser bestimmt. Salpetersäure.
Zur Ausführung dieser Operationen erhitzt Schlösing die neutrale oder schwach alkalische Lösung der salpeters. Verbindung in einem Kolben bis zur Austreibung aller Luft zum Sieden. Der ausgezogene Hals des Kolbens steht mittelst einer vulkanisirten Caoutchoucröhre mit einer engen Glasröhre in Verbindung, welche in eine zweite, enge und etwa 15 Centimeter lange Caoutchoucröhre endigt und die also durch Fingerdruck verschliefsbar ist. Taucht man nach dem Austreiben aller Luft diese Röhre successiv in die saure Lösung von Eisenchlorür und dann in Salzsäure, indem man gleichzeitig das Sieden in dem Ballon unterbricht, so steigen beliebige Mengen derselben in den Ballon, indem die Röhren gleichzeitig durch die Salzsäure gewaschen werden. Man erhitzt nun den Ballon (7 bis 8 Minuten lang) von Neuem zum Sieden, indem man die mittelst einer Drahtklemme oder der Finger verschlossene enge und unter Quecksilber tauchende Caoutchoucröhre genau zu dem Zeitpunkte öffnet, wo der Druck der sich entwickelnden Gase und Dämpfe das Zurücksteigen des Quecksilbers verhindert. Das entwickelte Stickoxydgas wird in einer birnförmigen Glocke mit zu einer Spitze ausgezogenem Hals über ausgekochter Kalkmilch aufgefangen und sodann in einen Wasser enthaltenden und durch Kochen luftfrei gemachten Ballon übergefüllt, dessen ausgezogener Hals durch eine Glas- und Caoutchoucröhre mit der abzubrechenden Spitze der birnförmigen Glocke in Verbindung gesetzt wird. Durch 24 bis 30 Cubikcentimeter luftfreien Wasserstoffgases, die man in das untere Ende der Glocke einströmen läfst, verdrängt man das noch in der Spitze der letzteren, sowie in den Röhren befindliche Stickoxydgas. Man läfst nun aus einem Gasometer in den das Stickoxyd enthaltenden Ballon Sauerstoff zutreten und bestimmt, nachdem sich die gebildeten rothen Dämpfe völlig condensirt haben, durch Titrirung mit Zuckerkalk die gebildete Salpetersäure. — Schlösing beschreibt noch eine zweite, dem Princip

Salpetersäure. nach ähnliche Vorrichtung zur Bestimmung kleinerer Mengen Salpetersäure, bei welcher die zur Entwicklung und Aufnahme des Stickoxydgases dienenden Gefäfse durch einen über erhitztes metallisches Kupfer geleiteten Kohlensäurestrom luftfrei gemacht werden. Er überzeugte sich, dafs die Bestimmungen der Salpetersäure bei Gegenwart organischer Substanzen genauer ausfallen, wenn man einen grofsen Ueberschufs von Eisenchlorür anwendet. — Um den Salpetersäuregehalt des Tabaks zu erfahren, zu welchem Zweck Schlösing diese Methode vorzugsweise anwendet, extrahirt man den vorher mit dem $1\frac{1}{2}$ bis 2fachen Gewicht Wasser befeuchteten und mit Sand oder Glaspulver gemengten und zerkleinerten Tabak (10 Grm.) im Verdrängungsapparat mit schwachem Alkohol, den man zweckmäfsig schwach alkalisch macht, damit nicht durch etwa gelöste organische Säuren Salpetersäure in Freiheit gesetzt wird. Der in Wasser lösliche Theil des alkoholischen Auszugs, dessen Volum durch Verdampfen auf 1 bis 2 CC. gebracht wurde, dient alsdann zur Bestimmung der Salpetersäure, wie oben angegeben. Hinsichtlich der Resultate vergl. S. 662.

J. H. Gladstone (1) empfiehlt zur quantitativen Bestimmung von Salpetersäure (oder von Essigsäure u. s. w.), das in Wasser gelöste oder vertheilte Salz derselben mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure zu destilliren und die übergehenden sauren Dämpfe in Wasser aufzufangen, in welchem kohlens. Baryt vertheilt ist. Das verdampfte Filtrat wird in schwefels. Baryt verwandelt und gewogen. Bei Versuchen mit Salpeter erhielt Gladstone bis auf 1 pC. genaue Resultate.

Ammoniak. J. B. Lawes und J. H. Gilbert (2) geben an, dafs bei Bestimmungen von Ammoniak im Regenwasser nach dem von Boussingault (3) beschriebenen Verfahren in dem Fall leicht ein Fehler von wenigstens 4 bis 5 pC. des

(1) Chem. Gaz. 1854, 398; J. pr. Chem. LXIV, 442; Pharm. Centr. 1855, 45. — (2) Chem. Gaz. 1854, 415. — (3) Jahresber. f. 1853, 657.

ganzen Ammoniakgehalts begangen werden könne, wenn man nur ein Liter Wasser zur Destillation verwende; man erhalte dagegen, wie es auch von Boussingault selbst schon angedeutet sei, richtigere Resultate, wenn man mehrere Liter Wasser anfänglich anwende und diese durch Fractionirung auf ein geringeres Volum bringe. Ammoniak.

A. P. Price (1) empfiehlt als neue alkalimetrische Methode (vgl. Mohr im Jahresber. f. 1853, S. 617) die Anwendung einer titrirten Lösung von Oxalsäure, welche in einer solchen Menge dem zu prüfenden kohlens. Alkali zugefügt wird, um damit, wenn dasselbe rein wäre, geradeauf neutrales Salz zu bilden. Nach dem Austreiben aller Kohlensäure durch Kochen ermittelt man den Oxalsäureüberschufs mittelst einer titrirten Ammoniaklösung. — J. Higgin (2) macht dagegen den Einwurf, dafs Oxalsäure in der Siedehitze das Chlornatrium unter Bildung von vierfach-saurem Salz und unter Verflüchtigung von Salzsäure zerlege, was bei dem nie fehlenden Chlornatriumgehalt der Soda einen Einflufs auf das Resultat ausüben müsse. Alkalimetrie.

Gunning (3) bemerkt zu der von H. Sainte-Claire Deville (Jahresber. f. 1853, S. 663) vorgeschlagenen Methode der Analyse von hydraulischen Kalken, dafs dieselbe aus dem Grunde — wenigstens in wässeriger Lösung — nicht anwendbar sei, weil die im Portlandcement enthaltenen Kalk- oder Kalk-Thonerde-Silicate in Wasser nicht unlöslich seien und somit durch Ammoniaksalze unter Abscheidung von Kieselerde zersetzt werden. Reibt man gepulverten frischen Portlandcement mit verdünnter und überschüssiger Oxalsäurelösung zusammen, wodurch der freie Kalk in unlösliches oxals. Salz verwandelt wird, und filtrirt nach einiger Zeit ab, so erhält man ein anfangs kalkfreies, schwach saures Filtrat, das aber kalkhaltig wird im Augen- Cement und Mörtel.

(1) Chem. Gaz. 1854, 438; Phil. Mag. [4] VIII, 553; Dingl. pol. J. CXXXV, 286; J. pr. Chem. LXIV, 440. — (2) Chem. Gaz. 1854, 452. — (3) J. pr. Chem. LXII, 318.

blick, wo die saure Reaction des Waschwassers aufhört. Gunning hofft durch Anwendung alkoholischer Lösungen solcher neutraler Metallsalze (salpeters. Silberoxyd oder Quecksilberchlorid), deren Säuren in Alkohol lösliche Kalksalze bilden, bessere Resultate zu erzielen.

Thonerde. Nach A. Vogel j. (1) giebt mit salpeters. Kobaltoxydul geglühte Thonerde bei einer Beimengung von 40 pC. Kalk nur noch eine schwach rosenrothe Färbung, bei 30 pC. Kalk ist die blaue Färbung noch bemerkbar. Bei einem Gehalt von 20 pC. Eisenoxyd zeigt sich nur eine undeutliche blaue Färbung, die bei 30 pC. desselben Oxyds nicht mehr zum Vorschein kommt. 60 pC. Baryt verhindern das Auftreten der blauen Farbe vollkommen, weniger als 30 pC. aber nicht mehr. Strontian verhält sich ähnlich; bei gleichen Theilen Magnesia und Thonerde ist die Reaction noch deutlich.

Trennung der Beryllerde v. Thonerde. J. Weeren hat bei Gelegenheit seiner Untersuchung mehrerer Beryllerdeverbindungen (2) auch die verschiedenen bis jetzt bekannten Trennungsmethoden der Beryllerde von Thonerde einer Prüfung unterworfen. Er findet, dafs das Ausziehen der Beryllerde aus dem gemischten Niederschlag nach der älteren Methode mittelst kohlens. Ammoniak und Ausfällen aus der mit Salzsäure übersättigten Lösung durch Ammoniak aus dem Grunde unbrauchbar sei, weil sich eine nicht unbedeutende Menge der (für sich in kohlens. Ammoniak völlig unlöslichen) Thonerde gleichzeitig mit der Beryllerde auflöst. — C. G. Gmelin's Verfahren, nach welchem aus der verdünnten kalischen Lösung beider Erden die Beryllerde durch Kochen ausgefällt wird, ergiebt einen beträchtlichen Verlust an Beryllerde, da dieselbe nicht vollständig, auch bei längerem Kochen der Flüssigkeit, niedergeschlagen wird, und eben so wenig läfst sich, wie schon Böttinger gefunden hat, nach Berthier's Vorschlag

(1) N. Jahrb. Pharm. III, 33. — (2) In der S. 336 angeführten Abhandlung.

aus der Lösung beider Erden in schwefliger Säure durch Kochen nur Thonerde fällen; es werden stets erhebliche Mengen der Beryllerde mit gefällt. Die zuverlässigsten Resultate erhält man nach der von Berzelius vorgeschlagenen Trennungsmethode. Sie besteht darin, dafs man die gefällten Erden mit einer concentrirten Lösung von Salmiak kocht, bis die entweichenden Wasserdämpfe vermittelst eines in Salpetersäure getauchten Glasstabes keine Spur von Ammoniak mehr zu erkennen geben. Die Beryllerde geht hierbei in Lösung, die Thonerde bleibt zurück. Es ist nach Weeren hierbei wesentlich, dafs man beide Erden erst *nach* dem Zusatz der sehr concentrirten Salmiaklösung fällt, dafs man das Gemenge lange genug kocht und nicht zu weit eindampft, und dafs man endlich die Beryllerde nicht mit Ammoniak, sondern mit Schwefelammonium ausfällt. Man verdünnt nach Beendigung des Kochens mit vielem heifsem Wasser und filtrirt möglichst heifs, nach dem Absetzen. — Von Thonerdehydrat löst sich, für sich mit Salmiaklösung gekocht, keine Spur. — Im Widerspruch mit einer Angabe in H. Rose's Handbuch der analyt. Chem. II, 61 findet Weeren, dafs auch durch kohlens. Baryt Beryllerde neben Thonerde gefällt wird. Trennung der Beryllerde v. Thonerde.

G. J. Brush (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs eine Auflösung von Zirkonerde dem Curcumapapier eine orangegelbe Färbung ertheilt, die selbst dann noch auftritt, wenn eine solche Lösung auf 1 Th. der Erde 5000 Th. Wasser enthält. Er benutzt dieses Verhalten als Reaction auf Zirconerde, die überall da anwendbar ist, wo nicht Borsäure zugegen ist, welche dieselbe verdeckt. Zirkonerde aus Zirkonen von Ceylon, vom Ural und von New-York, Zirkonerde enthaltende Mineralien, wie Eudialyt, Wöhlerit und Katapleiit verhielten sich alle in dieser Hinsicht gleich. Bei einem gröfseren Gehalt an Eisenoxyd reducirt man Zirkonerde.

(1) Sill. Am. J. [2] XVIII, 415; J. pr. Chem. LXII, 7; Pharm. Centr. 1854, 495; J. pharm. [3] XXVI, 154.

Zirkonerde. zweckmäfsig dieses vorher zu Oxydul, und bei sehr geringem Gehalt an Zirkonerde läfst man das Papier 1/2 bis 1 Minute in der Lösung. In jedem Fall tritt die Reaction deutlicher hervor, wenn die Lösung warm ist.

Arsen. R. Kersting (1) hat gefunden, dafs die von Fresenius angegebene Methode der Bestimmung von Schwefelwasserstoff mittelst arseniger Säure bei schwachen Schwefelwassern nicht ausführbar ist; ein Schwefelwasser, welches nach der Ermittlung des Schwefelwasserstoffs als Schwefelsilber in 1000 Cubikzoll 3,3 Cubikzoll Schwefelwasserstoffgas enthielt, gab mit der Arsenlösung keine Fällung. Ein Schwefelwasser von zehnmal gröfserem Schwefelgehalt gab dagegen eine Fällung, die beim Vermischen mit 9 Theilen Wasser sich nicht wieder löste.

Rigout (2) ermittelte das Verhältnifs des Arsens zum Eisen in den ocherartigen Absätzen von Mineralquellen, indem er dieselben bis zur Lösung von allem Eisenoxyd mit Salzsäure digerirte, sodann durch Einleiten von schwefliger Säure das Oxyd zu Oxydul reducirte und nach dem Entfernen der überschüssigen schwefligen Säure mit Schwefelwasserstoff fällte. Das gefällte Schwefelarsen wurde in Ammoniak gelöst, die zur Trockne verdunstete Lösung in Salpetersäure, unter Zusatz von etwas chlors. Kali, wieder aufgenommen und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak mit schwefels. Magnesia gefällt. In einem bestimmten Antheil der durch Erhitzen zum Sieden vom Schwefelwasserstoff befreiten Eisenoxydullösung wurde nach dem Erkalten der Eisengehalt durch Titriren mittelst übermangans. Kali ermittelt.

Zinn. Einem Einwurf von Lieshing, dafs bei einem Eisenchlorürgehalt der Zinngehalt des käuflichen Zinnsalzes *(double muriate of tin)* nach dem Verfahren von Penny (3) mittelst chroms. Kali unrichtig gefunden werden könne, ent-

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 158. — (2) J. pharm. [3] XXVI, 117. — (3) Jahresber. f. 1851, 633.

gegnet der letztere Chemiker (1), dafs dies nur dann möglich sei, wenn essigs. Bleioxyd als Mittel zur Erkennung der Beendigung der Reaction angewendet werde, nicht aber, wenn man zu diesem Zweck die Mischung von Eisenvitriol und Schwefelcyankalium wähle. Da neben Zinnchlorür in einer Lösung Eisenchlorid nicht existiren könne, so könne letzteres durch saures chroms. Kali auch nicht erzeugt werden, so lange noch Zinnchlorür vorhanden sei. — P. Hart (2) hält die von Lieshing angedeutete Fehlerquelle für begründet, sofern er gefunden habe, dafs bei jedesmaligem Zusatz von saurem chroms. Kali zu der Eisenoxydulsalz und Schwefelcyankalium haltigen Zinnlösung die rothe Färbung des Schwefelcyaneisens auftrete, welche gegen Ende des Processes, zwar langsamer als anfänglich, immer nach einigen Minuten wieder verschwinde, um bei neuem Zufügen von saurem chroms. Kali wieder zu erscheinen. Er hält den Zusatz einiger Tropfen Jodkalium und Stärkekleister für ein empfindlicheres Erkennungsmittel der beendigten Oxydation, welches aber ebenfalls bei einem Eisenoxydulgehalt ein fehlerhaftes Resultat gebe (vgl. S. 716). Zinn.

W. P. Dexter (3) giebt an, dafs die Trennung der Wolframsäure vom Zinnoxyd, welche in manchen Tantaliten gemeinschaftlich vorkommen, nach folgendem, ihm von H. Rose angegebenen Verfahren vollkommen gelinge. Man erhitzt die gewogene Menge von Zinnoxyd und Wolframsäure in einem Porcellantiegel zum Glühen, während durch das Loch des Deckels ein Strom von trockenem Wasserstoffgas geleitet wird. Der Gewichtsverlust beträgt sehr nahe so viel als er sein würde, wenn durch diese Operation das Zinnoxyd sich vollständig reducirt und die Wolframsäure sich in Wolframoxyd verwandelt hätte. Der geglühte Tiegelinhalt wird dann mit Salzsäure gekocht, aus dem Trennung des Zinns von Wolfram.

(1) Chem. Soc. Qu. J. VII, 50. — (2) Chem. Gaz. 1854, 176. — (3) Pogg. Ann. XCII, 335; Pharm. Centr. 1854, 560; Chem. Gaz 1854, 274; Instit. 1854, 320.

Trennung des Zinns v. Wolfram.

Filtrat das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelzinn durch Rösten in Zinnoxyd verwandelt. Das Wolframoxyd geht beim Glühen an der Luft in Wolframsäure über, die als solche gewogen wird. — Durch Schmelzen des Gemenges mit saurem schwefels. Kali gelingt die Trennung nicht.

Eisen.

J. Löwe (1) zeigt durch eine Reihe von Bestimmungen, dafs die Methode von Fuchs zur Ermittelung des Eisenoxyds mittelst blanken metallischen Kupfers einer grofsen Genauigkeit fähig sei; J. R. Brant (2) findet dagegen, dafs Löwe's Resultate, wie seine eigenen, auf Procente berechnet, Fehler von 1 bis 3 pC. ergeben. Er glaubt, die Methode werde erst dann eine genaue sein, wenn man den Punkt, wo das Eisen vollkommen zu Oxydul reducirt ist, schärfer bestimmen könne.

Bestimmung von Eisenoxydul u. Eisenoxyd.

Kobell (3) hat gefunden, dafs das Verfahren von Scheerer zur Trennung des Eisenoxyduls vom Eisenoxyd (Jahresber. f. 1851, S. 61; f. 1852, S. 737) aus dem Grunde nicht zuverlässig sei, weil bei Gegenwart von Eisenoxydul die concentrirte Schwefelsäure beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure und Bildung von Eisenoxyd zersetzt werde. Er erhielt bessere Resultate bei Anwendung eines Gemisches von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure, 2 Vol. Wasser und 1 Vol. concentrirter Salzsäure, gleichwohl giebt er aber der Methode von Hermann (Aufschliefsen des Minerals mit Borax und Behandlung mit Salzsäure und Kupfer) den Vorzug, wenn zur Vermeidung einer jeden Oxydation das Schmelzen des Boraxglases mit dem Mineralpulver in einer Retorte vorgenommen wird, welche hermetisch mit einer Flasche verbunden ist, in der vor dem Versuch etwas Phosphor verbrannt wird. Die

(1) J. pr. Chem. LXI, 127. — (2) Sill. Am. J. [2] XVIII, 227; Pharm. Centr. 1854, 864. — (3) Anzeigen d. k. baier. Acad. d. Wissensch. April 1854, Nr. 42 u. 43; Ann. Ch. Pharm. XC, 244; J. pr. Chem. LXII, 92.

Atmosphäre von Stickgas ist der von kohlens. Gas vorzuziehen, weil letzteres wie beim Glühen von Eisenspath zersetzt werden kann. — Th. Scheerer (1) giebt hierzu die Erläuterung, dafs die von ihm vorgeschlagene Trennungsmethode ausschliefslich nur bei solchen Verbindungen geprüft und in Anwendung gebracht worden sei, welche sich entweder schon durch verdünnte Schwefelsäure, oder doch bei einer unter 326° liegenden Temperatur zersetzen liefsen; bei solchen Mineralien, deren Aufschliefsung erst beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure erfolge, sei die gedachte Trennungsmethode aus dem angegebenen Grunde allerdings nicht zu empfehlen. Bestimmung von Eisenoxydul u. Eisenoxyd.

Kobell (2) schlägt vor, das so schwierig auszuwaschende Thonerde- oder Eisenoxydhydrat, wie man es bei Analysen erhält, nach kurzem Auswaschen und Trocknen zu glühen und nun im zerriebenen Zustande durch Waschen von dem Alkaligehalte zu befreien, was nun leicht und ohne Verlust vor sich gehe. Trennung v. Eisenoxyd u. Thonerde.

Gunning (3) theilt die Flüssigkeit, in welcher Thonerde und Eisen zu bestimmen sind, in zwei gleiche Theile, fällt den einen mit Ammoniak oder Schwefelammonium, filtrirt und wiegt den gewaschenen und geglühten Niederschlag (wohl erst, im Falle der Fällung mit Schwefelammonium, nach Verwandlung des Schwefeleisens in Oxyd). Die zweite Hälfte wird mit so viel neutralem weins. Kali vermischt, bis die Flüssigkeit durch Ammoniak nicht mehr getrübt wird, und sodann mit Schwefelammonium gefällt. Der Gewichtsunterschied der beiden Niederschläge giebt die Menge der Thonerde.

Als indirecte Methode, Thonerde und die Oxyde des Eisens neben einander zu bestimmen, empfiehlt J. Weeren (4), die Flüssigkeit, welche das Eisen und die Thonerde

(1) Pogg. Ann. XCIII, 448. — (2) Ann. Ch. Pharm. XC, 251; J. pr. Chem. LXII, 97. — (3) J. pr. Chem. LXII, 319. — (4) Pogg. Ann. XCIII, 456; J. pr. Chem. LXIV, 60.

Trennung v. Eisenoxyd u. Thonerde.

aufgelöst enthält, in zwei Hälften von bekanntem Gewicht zu theilen, in der einen durch Ammoniak unter den bekannten Vorsichtsmafsregeln das Eisen und die Thonerde auszufällen, und sodann in der anderen Hälfte entweder nach der Methode von Fuchs mittelst metallischem Kupfer, oder durch Titrirung mittelst übermangans. Kali nach Margueritte das Eisen zu bestimmen. Weeren theilt Formeln mit zur Berechnung der Analyse nach dem letzteren Verfahren. Enthält die Substanz Eisenoxydul neben Eisenoxyd und Thonerde, so kann man die Lösung in 3 Theile theilen, in deren einem man entweder die Menge des Oxyduls nach Margueritte, oder des Oxyds nach Fuchs ermittelt, in dem anderen ermittelt man die Gesammtmenge des Eisens, in dem dritten fällt man Thonerde und Eisenoxyd zusammen durch Ammoniak aus.

Mangan.

H. Hirzel (1) hat gefunden, dafs eine concentrirte, mit viel concentrirter Salmiaklösung und dann mit concentrirtem Ammoniak vermischte Auflösung von Manganchlorür durch Schwefelammonium erst nach heftigem Schütteln gefällt wird; Zusatz von Wasser bewirkt die Fällung sogleich. Eine mit viel starkem Ammoniak vermischte concentrirte Manganchlorürlösung, die trübe und bräunlich ist, wird auf Zusatz von Schwefelammonium nur etwas milchig, bei raschem Vermischen mit Salmiaklösung aber zuerst klar, und erstarrt dann plötzlich zu einer Gallerte von fleischrothem Schwefelmangan.

E. Davy (2) empfiehlt als empfindliche Probe auf Mangan, eine sehr kleine Menge der gepulverten zu prüfenden Verbindung oder ein Tröpfchen ihrer Lösung auf einem Silberblech mit einem Tropfen concentrirter Kalilauge bis zum Glühen zu erhitzen, wo die characteristische grüne Farbe des mangans. Alkalis auftrete. Natronhydrat, kohlens.

(1) Zeitschr. Pharm. 1854, 99. — (2) Phil. Mag. [4] VII, 221; Chem. Gaz. 1854, 117; J. pr. Chem. LXI, 448; Pharm. Centr. 1854, 415; Instit. 1854, 156.

Natron oder eine Mischung dieser mit Salpeter oder chlors. Kali stehen an Empfindlichkeit dem Kalihydrat nach. Die von Davy weiter empfohlene Manganprobe, die auf der Bildung von schwefels. Manganoxydul beruht, wenn man ein Oxyd dieses Metalls mit Schwefel erhitzt, scheint uns kaum der Erwähnung werth zu sein. In der wässerigen Lösung soll dann das Mangan an dem weifsen Niederschlag durch Ferrocyankalium erkannt werden. Mangan.

Trennung von Nickel und Zink.

Nach Wöhler (1) können Nickel und Zink in folgender Weise quantitativ getrennt werden. Man vermischt die durch Abdampfen concentrirte Lösung beider Metalle mit überschüssigem Kalihydrat und hierauf mit so viel wässeriger Blausäure, dafs sich der Niederschlag wieder klar auflöst. Aus dieser Lösung der Doppelcyanüre wird das Zink durch eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium als weifses Schwefelzink allein gefällt. Man digerirt die Flüssigkeit, bis sie sich geklärt hat, filtrirt den Niederschlag ab, wascht ihn mit schwacher Schwefelkaliumlösung aus und behandelt ihn dann auf die gewöhnliche Weise. Schwefelammonium ist zu dieser Trennung nicht anwendbar. Die abfiltrirte Nickellösung wird zur Zerstörung des Cyanürs mit rauchender Salzsäure und Salpetersäure, oder statt der letzteren mit chlors. Kali versetzt längere Zeit im Sieden erhalten, dabei gleichzeitig concentrirt und mit (kieselsäurefreiem) Kalihydrat gefällt.

Trennung von Nickel und Kobalt.

O. Köttig (2) giebt an, dafs sich die Bildung des von Fischer und von Saint-Èvre (3) beschriebenen salpetrigs. Kobaltoxydul-Kalis, 2 $(N_2O_8,CoOKO)$, HO zur Trennung von Nickel und Kobalt benutzen lasse, da auf diesem Wege kein entsprechendes Nickeloxydulsalz entstehe.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 376; J. pr. Chem. LXII, 127; Pharm. Centr. 1854, 544; Instit. 1854, 216. — (2) J. pr. Chem. LXI, 33. Im J. pr. Chem. LXI, 180 wird nachgewiesen, dafs Fischer schon 1847 dieses Verfahren zur Trennung von Nickel und Kobalt vorgeschlagen habe. — (3) Jahresber. f. 1852, 401.

Trennung von Nickel und Kobalt.

Das durch Aetzkali gefällte reine Oxydgemenge beider Metalle wird in möglichst wenig Salpetersäure gelöst und die concentrirte Lösung in eine ebenfalls concentrirte und in großsem Ueberschuſs vorhandene Lösung von salpetrigs. Alkali (durch längeres Schmelzen von Natronsalpeter, Auflösen in wenig heiſsem Wasser und Entfernung des unzersetzten Salzes durch Krystallisation erhalten) gegossen. Bei einem an Nickel armen Oxydgemenge erhält man gewöhnlich eine braune, zuweilen trübe Flüssigkeit; bei viel Nickel bleibt die Lösung grün. Dem in der Regel sauer reagirenden Gemisch fügt man Aetzkali bis zur alkalischen Reaction und sodann wieder Salpetersäure bis zur starken Röthung von Lakmuspapier zu, wo das gelbe Kobaltsalz gefällt wird, während Nickel in Lösung bleibt. Erst nach völliger Beendigung der Gasentwicklung wird die Flüssigkeit filtrirt, und der gelbe Niederschlag mit einem Gemisch von gleichen Volumen Weingeist und Wasser ausgewaschen. So lange nicht erwiesen ist, ob derselbe eine constante Zusammensetzung hat, ist der Kobaltgehalt durch Auflösen in Säuren und Fällen mit einem Alkali zu ermitteln. Aus der verdampften Nickellösung fällt man das Nickeloxydul ebenfalls mit ätzendem Alkali. Das gefällte Kobaltoxydul ist nach Köttig stets nickelfrei; das Nickeloxydul enthielt jedoch in dem Fall eine Spur Kobalt, wenn das Oxydgemenge sehr reich an letzterem Metall war.

A. Stromeyer (1) empfiehlt dasselbe Verfahren als ebenso genau und ungleich bequemer, als die anderen bekannten Methoden. Er säuert die mit salpetrigs. Alkali vermischte Lösung mit Essigsäure an. Auch vom Zink und Mangan lasse sich das Kobalt in dieser Weise trennen.

Kupfer.

L. Rivot (2) gründet auf die Unlöslichkeit des Schwefelcyankupfers, Cu_2, CyS_2, und die Leichtlöslichkeit aller

(1) J. pr. Chem. LXI, 41, aus Nyt Mag. f. Naturvidenskab. VII, 70. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 868; Instit. 1854, 177; J. pr. Chem. LXII, 252; Chem. Gaz. 1854, 257. Ausführlich Ann. min. [5] VI, 123; J. pharm. [3] XXVII, 277.

übrigen Schwefelcyanmetalle ein Verfahren zur Bestimmung des Kupfers. Die salzs. Lösung der Verbindung wird zur Reduction des Oxyds zu Oxydul mit unterphosphoriger Säure oder schwefliger Säure behandelt und dann eine verdünnte Lösung von Schwefelcyankalium zugefügt, welche nur das Kupfer und vollständig fällt. Das so erhaltene Schwefelcyankupfer, Cu_2CyS_2, wird, bei mäfsiger Wärme getrocknet, gewogen, und zur Controle durch Schmelzen mit etwas Schwefel in einem Porcellantiegel in Halbschwefelkupfer, Cu_2S, verwandelt. Enthält die Lösung aufser dem Kupfer keine anderen, durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle, so hält es Rivot für kürzer, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff durch Schmelzen mit etwas Schwefel in Cu_2S zu verwandeln. Kupfer.

E. de Haen (1) gründet auf die Umsetzung eines Kupferoxydsalzes mit Jodkalium nach der Gleichung: $2\,(CuO,\ SO_3) + 2\,KJ = Cu_2J + 2\,(KO,\ SO_3) + J$, eine volumetrische Methode zur Ermittelung des Kupfers. Man führt das Kupfer in schwefels. Oxydlösung über, welche am besten neutral ist, aber auch ohne Nachtheil etwas freie Schwefelsäure enthalten kann, und verdünnt die Lösung auf ein bestimmtes Volum, so dafs 100 CC. etwa 1 bis 2 Grm. Kupferoxyd enthalten. 10 CC. dieser Lösung werden nun mit 10 bis 20 CC. Jodkaliumlösung (1 KJ auf 10 Wasser) in einem geräumigen Becherglas und dann sogleich mit schwefliger Säure gemischt, indem man überhaupt nach Bunsen's Angaben verfährt (Jahresber. f. 1853, 619). Freie Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure, Eisenoxyd, sowie andere Jodkalium zerlegende Substanzen sind zu vermeiden; auch nimmt die Genauigkeit der Resultate ab, wenn man die mit Jodkalium vermischte Kupferlösung längere Zeit stehen läfst, bevor man die schweflige Säure zufügt. — C. Mohr (2) benutzt zu demselben Zweck die

(1) Ann. Ch. Pharm. XCI, 237; J. pr. Chem. LXIV, 36. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCII, 97; Dingl. pol. J. CXXXV, 44; J. pr. Chem. LXIV, 284; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 352; Chem. Gaz. 1855, 73.

Kupfer. bekannte Thatsache, dafs Kupferoxydsalze durch metallisches Eisen gefällt werden, indem letzteres in Oxydul übergeht, CuO, SO_3 + Fe = FeO, SO_3 + Cu. Man ermittelt dann die Menge des Eisenoxyduls mittelst übermangans. Kali. Die Kupfersalzlösung wird mit einigen Tropfen Salzsäure und etwa ¼ reinem Chlornatrium versetzt, und in einem mit eingeriebenem Stöpsel gut schliefsendem Glas mit weichem Eisendraht bei 30 bis 40° C. zusammengebracht. Nach 1 bis 2 Stunden ist alles Kupfer ausgeschieden, so dafs Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung keine Spur Kupfer nachweist. Die Lösung darf nicht zu sauer sein, indem alsdann neben der Reduction sich noch Eisen auflöst; in höherer Temperatur scheidet sich leicht ein basisches Oxydsalz ab, das auf übermangans. Kali ohne Wirkung ist. Nach vollendeter Reduction, die man an der hellen Farbe der Flüssigkeit erkennt, verdünnt man diese auf 300 oder 500 CC., nimmt mittelst der Pipette 50 CC. heraus und titrirt mit übermangans. Kali. Dieses Verfahren gab bei reinem Kupfervitriol, Kupfer- und Messingdraht gute Resultate; bei anderen Legirungen, zu deren Lösungen Salpetersäure angewendet werden mufs, oder aus welchen andere schwere Metalloxyde vorher abgeschieden werden müssen, wird dasselbe aber durch die dabei vorzunehmenden Operationen sehr umständlich und zeitraubend. Die Anwendung des Verfahrens wird aufserdem dadurch sehr beschränkt, dafs ein Eisengehalt der zu untersuchenden Substanz stets einen Fehler giebt.

Blei. Bolley (1) theilt mit, dafs die von Löwenthal (Jahresber. f. 1853, 680) angegebene Reaction auf Blei in der Schwefelsäure schon von Hayes (2) beschrieben war. Bolley weist ferner nach, dafs der mittelst Salzsäure in der Schwefelsäure entstehende Niederschlag aus Chlorblei besteht. Der frisch erzeugte Niederschlag ist amorph;

(1) Ann. Ch. Pharm. XCI, 113; J. pr. Chem. LXIII, 255. — (2) Handb. d. Chem. v. L. Gmelin, 4. Aufl., III, 180.

beim Erwärmen auf 40° verschwindet er und nach dem Erkalten erscheint er wieder, aber krystallinisch, sehr schwierig sich absetzend. Durch Waschen mit Wasser verwandelt er sich durch die ihm anhängende Schwefelsäure in schwefels. Bleioxyd. Zusatz von höchstens 1 Volumprocent starker Salzsäure ist auch nach Bolley das schnellste und deutlichste Reagens auf einen Bleigehalt der Schwefelsäure. — Wittstein (1) glaubt, die Trübung, welche in bleihaltiger Schwefelsäure durch Salzsäure entstehe, sei nicht Chlorblei, sondern schwefels. Bleioxyd, sofern die Schwefelsäure sich nicht blofs durch Salzsäure, sondern auch durch Wasser trübe und der entstandene Niederschlag durch Salzsäure wieder verschwinde. Blei.

Als Lösungsmittel für schwerlösliche Bleisalze, z. B. bei Analysen, um einen Ueberschufs von Salpetersäure zu vermeiden, empfiehlt Bolley (2) die Ammoniaksalze, Salmiak und salpeters. Ammoniak. — Wackenroder (3) bespricht die Löslichkeitsverhältnisse des schwefels. Bleioxyds in Säuren und Salzen; er erinnert, dafs schon Bischoff (4) die Löslichkeit dieses Salzes in salpeters. und essigs. Ammoniak ermittelte, und empfiehlt namentlich das stark alkalische essigsaure oder weins. Ammoniak als Lösungsmittel des schwefels. Bleioxyds, insbesondere zur Trennung von schwefels. Baryt.

J. H. Alexander und Campbell Morfit (5) geben eine ausführliche Beschreibung eines Apparats zur Analyse von Kohle und zur Analyse organischer Verbindungen im Allgemeinen. Sie verbrennen die auf einem Platinblech in einer schwer schmelzbaren Glasröhre mittelst der Weingeistlampe erhitzte Substanz im Sauerstoffstrom. Weder die Construction des Apparates, noch die Wahl der Substanzen Organische Analyse.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 281. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCI, 115. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXVIII, 258. — (4) Handb. d. Chem. v. L. Gmelin, 4. Aufl., III, 129. — (5) Chem. Gaz. 1854, 94; Pharm. J. Trans. XIV, 227.

zur Absorption der gebildeten Verbrennungsproducte bietet etwas Erwähnenswerthes.

Directe Bestimmung des Sauerstoffs.

E. H. v. Baumhauer (1) beschreibt vorläufig das nachstehende Verfahren zur directen Bestimmung des Sauerstoffs in stickstofffreien organischen Verbindungen. Es besteht in der Ermittelung der Sauerstoffquantität, welche an die organische Substanz beim Verbrennen derselben mit Kupferoxyd von letzterem abgegeben wird. Die organische Verbindung wird wie gewöhnlich mit Kupferoxyd gemengt, in einer an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzt und die Kohlensäure und das Wasser wie gewöhnlich aufgefangen. Die zwei Enden des Apparats stehen mit genau getheilten Glasröhren in Verbindung, deren eine, hinter der Verbrennungsröhre befindliche mit Sauerstoffgas gefüllt ist. Nach geschehener Verbrennung wird dieser Sauerstoff über das glühende Kupferoxyd und das reducirte Kupfer geleitet. Nach völliger Abkühlung des Apparats bestimmt man, wie vor der Verbrennung, den Gasgehalt der beiden Röhren und sodann erst das Gewicht der Kohlensäure und des Wassers. Aus der Differenz der Gasvolume vor und nach der Verbrennung berechnet sich die Sauerstoffmenge, welche das Kupferoxyd an den Kohlenstoff und Wasserstoff der Substanz abgegeben hat, und durch Abzug derselben von dem in der Kohlensäure und dem Wasser enthaltenen Sauerstoff erhält man als Rest den Sauerstoffgehalt der Verbindung. Verbrennungsversuche mit Oxalsäure und oxals. Bleioxyd ergaben ein genaues Resultat.

Analyse des Schiefspulvers.

C. Weltzien (2) schlägt vor, zur Analyse des Schiefspulvers den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt durch die Elementaranalyse zu bestimmen und den Gehalt (der Kohle) an Sauerstoff, Stickstoff und Asche mit Zugrundelegung der Violette'schen Analysen von verschiedenen

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 228; J. pr. Chem. LXIII, 57. — (2) Ann. Ch. Pharm. XC, 129; J. pr. Chem. LXIII, 309; Pharm. Centr. 1854, 632.

Kohlenarten (1) zu berechnen; der Schwefelgehalt ergebe sich dann nach der Ermittelung des Salpeters aus dem Verlust. Das Pulver läfst sich bei Anwendung einer etwas langen Verbrennungsröhre mit Kupferoxyd, bei vorgelegtem metallischem Kupfer, leicht und vollständig verbrennen; zwischen Chlorcalciumröhre und Kaliapparat wird eine Röhre mit Bleihyperoxyd eingeschaltet. Wie Weltzien selbst bemerkt, können die so gewonnenen Zahlen nur annähernde Genauigkeit haben. Der Schwefelgehalt fällt meist zu gering aus, weil die für Stickstoff, Sauerstoff und Asche berechneten Werthe höher sind, als der wirkliche Gehalt der zum Pulver angewendeten Kohle an diesen Körpern beträgt. Auch bei Analysen, zu welchen sehr sorgfältig bei 100° und bei 190° getrocknetes Pulver und ausgelaugter Pulverrückstand angewendet worden war, wurde eine gröfsere Menge Wasserstoff erhalten, als dem analytisch ermittelten Verhältnifs an Kohlenstoff und Wasserstoff in der wirklich verwendeten Kohle entsprach. Zur directen Bestimmung des Schwefels (und Salpeters) laugte Weltzien den Röhreninhalt nach der Verbrennung mit Kupferoxyd mit Wasser aus; es liefs sich in der meist auch eine kleine Menge Kupferoxyd enthaltenden Lösung Schwefelsäure und Kali bestimmen. Analyse des Schiefspulvers.

Werther (2) glaubt, der bei diesen Analysen leicht zu hoch zu findende Wasserstoffgehalt sei einer Absorption von schwefliger Säure durch das (etwas basische) Chlorcalcium zuzuschreiben.

E. de Haen (3) gründet eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Ferrocyankalium darauf, dafs in einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung dieses Salzes die freie Ferrocyanwasserstoffsäure durch übermangans. Kali in die entsprechende Ferridcyanverbindung verwandelt wird: Ferro- und Ferridcyankalium.
$10\,(FeCy_3, 2\,H) + Mn_2O_7 + 2\,HCl = 5\,(2\,FeCy_3, 3\,H)$

(1) Jahresber. f. 1851, 740 (Tab. F.). — (2) J. pr. Chem. LXIII, 310. — (3) Ann. Ch. Pharm. XC, 160; J. pr. Chem. LXIII, 127; Pharm. Centr. 1854, 766.

Ferro- und Ferridcyankalium.

$+ 2 MnCl + 7 HO$. In einer verdünnten Auflösung, die etwa 0,2 Grm. Ferrocyankalium in 200 bis 300 CC. enthält, erkennt man die beendigte Reaction an dem Uebergang der rein gelben Farbe der Flüssigkeit in eine entschieden rothgelbe. Man bedarf dazu einer Normallösung von Ferrocyankalium (in einem Liter 20 Grm. krystallisirtes Salz, jeder CC. 0,020 Grm. desselben enthaltend) und einer solchen von übermangans. Kali, die man, und zwar bei jeder Versuchsreihe von Neuem, in der Art nach der Blutlaugensalzlösung titrirt, dafs man 10 CC. dieser letzteren mit 250 CC. Wasser verdünnt und nun in die auf einer weifsen Unterlage stehende Flüssigkeit die Lösung von übermangans. Kali bis zum angegebenen Punkte eintröpfelt. Um Ferridcyankalium nach diesem Verfahren zu bestimmen, versetzt man 10 CC. einer (in 250 CC. 5 Grm. enthaltenden) Auflösung dieses Salzes mit 5 bis 8 CC. concentrirter Kalilauge und erhitzt mit 0,4 bis 0,5 Grm. fein geriebenem Bleioxyd zum Sieden. Letzteres färbt sich, indem es theilweise in Hyperoxyd verwandelt wird, braun. Man verdünnt nun mit Wasser, filtrirt, wascht aus und säuert mit Salzsäure an. Ohne Rücksicht auf den entstehenden Niederschlag von Ferrocyanblei fügt man nun übermangans. Kali zu, bis die Flüssigkeit klar geworden ist und die richtige Farbe angenommen hat. Mit einer Mischung von Ferro- und Ferridcyankalium stellt man zwei Proben an, eine vor und eine andere nach der Reduction.

Nach E. Lenfsen.(1) zersetzt sich Ferridcyanwasserstoffsäure mit Jodwasserstoffsäure (wenn man zu der ziemlich concentrirten Lösung von Ferridcyankalium und Jodkalium starke Salzsäure setzt) in Ferrocyanwasserstoffsäure und freies Jod, nach der Gleichung : $Fe_2Cy_6 + 3 H + HJ = 2 (FeCy_3 + 2 \cdot H) + J$. 126,88 Jod (1 Aeq.) entsprechen demnach 329,33 (1 Aeq.) Ferridcyankalium. Er gründet hierauf eine volumetrische Methode, bei welcher

(1) Ann. Ch. Pharm. XCI, 240; J. pr. Chem. LXIV, 87.

die vorgängige Reduction in eine Ferrocyanverbindung durch Bleioxyd nicht erforderlich ist. Von einer in 100 CC. 2 bis 4 Grm. des zu prüfenden rothen Blutlaugensalzes enthaltenden Lösung werden 10 CC. mit 10 CC. Jodkaliumlösung (1 : 10) und sodann mit reiner concentrirter Salzsäure versetzt, bis die Flüssigkeit bei weiterem Zusatz sich nicht mehr dunkler färbt. Man verdünnt unmittelbar darauf mit Wasser, fügt verdünnte schweflige Säure zu und verfährt überhaupt zur Bestimmung des freien Jods nach Bunsen's Methode. Bleibt die Flüssigkeit nach Zusatz der schwefligen Säure gelblich, so war noch unzersetztes Ferridcyankalium vorhanden. Ferro- und Ferridcyankalium.

Zur volumetrischen Prüfung des käuflichen Ferridcyankaliums benutzt Wallace (1) die Verwandlung desselben in Ferrocyankalium und Ferrocyanwasserstoffsäure durch eine mit freier Salzsäure versetzte Zinnchlorürlösung, nach der Gleichung : $2\ (K_3Fe_2Cy_6) + 2\ HCl + 2\ SnCl = 3\ (K_2FeCy_3) + H_2FeCy_3 + 2\ SnCl_2$. — Man löst 100 Gran der Probe in $1^1/_2$ Unzen Wasser unter Zusatz von $^3/_4$ Unze starker Salzsäure und fügt aus einer Bürette die Zinnchlorürlösung zu (welche ein sp. Gew. von 1,046 hat und in 100 Mafs etwa 35,7 Gran Zinn enthält), bis die Flüssigkeit entschieden violett oder blau wird, ohne die geringste Beimengung von grün. Denselben Versuch stellt man an mit 100 Gran des reinen Ferridcyankaliums, wonach sich sodann der Gehalt des käuflichen Salzes leicht berechnen läfst.

W. Delffs (2) empfiehlt das schwefels. Cadmiumoxyd zur Unterscheidung mancher organischen Säuren. Dasselbe fälle die Salze der Oxalsäure, Honigsteinsäure, Citronsäure, Cuminsäure und Zimmtsäure schon in der Kälte, die Salze der Weinsäure, Traubensäure, Fumarsäure, Korksäure nur beim Erwärmen, und mit aconitsauren, äpfelsauren, bern- Unterscheidung einiger organischen Säuren.

(1) Chem. Soc. Qu. J. VII, 77; Pharm. Centr. 1854, 567. — (2) N. Jahrb. Pharm. II, 31; Pharm. Centr. 1854, 880.

steinsauren, benzoësauren, salicylsauren und dragonsauren Salzen entstehe weder in der Kälte noch in der Wärme ein Niederschlag.

Essigsäure. Zur volumetrischen Bestimmung von Essigsäure giebt C. G. Williams (1) einer Lösung von Kalk in Zuckerwasser den Vorzug vor anderen Alkalien, deren essigs. Salze die deutliche Erkennung des Umschlags der blauen Lacmusfarbe in Roth verhindern sollen.

Alkohol. Buchheim (2) beschreibt ausführlich ein von E. Strauch angewendetes Verfahren zur Nachweisung von Alkohol bei gerichtlichen Untersuchungen. Es beruht im Wesentlichen darauf, dafs man den durch vorsichtige Destillation aus der (nicht sauer reagirenden) Substanz entwickelten Dampf über Platinmohr leitet, welcher in einem Schiffchen von Platin, Silber oder Glas in den nur schwach geneigten Retortenhals geschoben wird. An den beiden Enden des Schiffchens und theilweise mit dem Platinmohr in Berührung liegen Streifen von befeuchtetem blauem Lakmuspapier. Bei einem Alkoholgehalt des Dampfs röthet sich zuerst der Theil des Lakmusstreifens, der mit dem Platinmohr in Berührung ist, während der dem Bauch der Retorte zugekehrte Theil blau bleibt. Tritt keine Röthung ein, wenn schon einige Tropfen Destillat aus dem Retortenhals fliefsen, so kann man mit Sicherheit schliefsen, dafs keine Spur Alkohol in der zu prüfenden Substanz vorhanden war. Bei eintretender starker Röthung könne man eine etwas gröfsere Menge des Destillats mit Chlorcalcium entwässern und das Rectificat mittelst saurem chroms. Kali und Schwefelsäure, durch Entzündlichkeit oder durch die bekannten Reactionen auf Essigsäure mit der durch befeuchteten Platinmohr gelaufenen Flüssigkeit auf Alkohol prüfen. (Vgl. auch Oberdörffer im Jahresber. f. 1853, 688).

Zucker. Im Jahresber. f. 1850, 612 ist eines Verfahrens von

(1) Pharm. J. Trans. XIII, 594. — (2) Pharm. Centr. 1854, 428 nach der Inauguraldiss. von E. Strauch, Dorpat 1852; Chem. Gaz. 1854, 295.

E. Maumené zur qualitativen Nachweisung von Zuckerarten mittelst Zinnchlorid erwähnt. Wie Maumené jetzt (1) angiebt, läfst sich das Verhalten dieses Chlorids ($SnCl_2$, 5 HO) auch zur quantitativen Ermittelung von Zucker benutzen, sofern er gefunden hat, dafs letzterer durch die Einwirkung des Chlorids in eine unlösliche Verbindung von constanter Zusammensetzung verwandelt wird. Verdampft man 1 Theil Zucker mit etwa 15 bis 30 Th. Zinnchlorid zur Trockne und erhitzt dann noch einige Minuten auf 120 bis 130°, so geht der Zucker vollkommen in einen schwarzbraunen, in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslichen Körper über, welchem Maumené den Namen Caramelin giebt. Die Zusammensetzung desselben entspricht, nach seiner Angabe, der Formel $C_{12}H_4O_4$, und er entstehe einfach durch Austreten der Elemente des Wassers aus dem Zucker. Traubenzucker, Cellulose, Dextrin und überhaupt alle verwandte Kohlehydrate liefern die nämliche Verbindung. Das quantitative Verfahren soll darin bestehen, dafs man in der zu untersuchenden Flüssigkeit die Zuckermenge zuerst approximativ durch Verdampfen mit einigen Grammen Zinnchlorid und Erhitzen des trockenen Rückstandes auf 120 bis 130° während zehn Minuten ermittelt. Färbt sich aufgegossenes Wasser noch braun, so war die Umwandlung nicht vollendet und die Operation mufs wiederholt werden. Das mit kochendem, mit Salzsäure oder Schwefelsäure stark angesäuertem Wasser ausgewaschene Caramelin wird auf einem gewogenen Filter gesammelt. Genau wird die Bestimmung nur dann, wenn man ein bestimmtes Volum der zu prüfenden Lösung, deren Zuckergehalt man annähernd kennt, mit so viel Zinnchlorid eintrocknet, dafs auf jedes Gramm Zucker 15 bis 30 Grm. Zinnchlorid vorhanden sind. Man erhält dann das Caramelin rein, fein zertheilt und leicht auszuwaschen. Maumené

Zucker.

(1) Compt. rend. XXXIX, 422; Instit. 1854, 307; J. pr. Chem. LXIII, 75; Pharm. Centr. 1854, 785; Chem. Gaz. 1854, 418.

Zucker. glaubt, das Caramelin lasse sich wegen seiner schön braunschwarzen Farbe und feinen Vertheilung in der Malerei anwenden.

L. Rigaud (1) hat gefunden, dafs äquivalente Mengen von Milchzucker und Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) dem Kupferoxyd in alkalischer Lösung eine ungleiche Sauerstoffmenge entziehen. Während 1 Aeq. Traubenzucker aus 10 Aeq. Kupferoxyd 5 Aeq. Sauerstoff aufnimmt, reduciren 2 Aeq. Milchzucker 14 Aeq. Oxyd zu Oxydul, unter Aufnahme von 7 Aeq. Sauerstoff. Auf 12 Aeq. Kohlenstoff in beiden Zuckerarten verhalten sich also die aufgenommenen Sauerstoffäquivalente wie 5 : 3,5. Der aus Quercitrin dargestellte Zucker (vgl. S. 616.) reducirte dieselbe Menge Kupferoxyd, wie der Traubenzucker.

G. Städeler und W. Krause (2), nach deren Analyse der krystallisirte Milchzucker = $C_{12}H_{11}O_{11} + HO$, bei 140 bis 150° getrocknet aber = $C_{12}H_{11}O_{11}$ ist, sind zu demselben Resultat in Betreff der vom Milchzucker aus Kupferoxyd aufgenommenen Sauerstoffmenge gekommen. Ihre weiteren Versuche, die günstigsten Verhältnisse auszumitteln, bei welchen vollständige Zersetzung erfolgt, und die Fehler kennen zu lernen, welche bei volumetrischen Zuckerbestimmungen entstehen können, ergaben Folgendes. Eine frisch bereitete Lösung von Weinsäure reducirt bei Siedehitze nicht das Kupferoxyd in alkalischer Lösung. Eine längere Zeit aufbewahrte Lösung bewirkt dagegen Reduction; je verdünnter sie ist, um so rascher erfolgt die Zersetzung. Zur Lösung des Kupferoxyds in Kali ist auf 2 Aeq. Oxyd 1 Aeq. Weinsäure, $C_8H_6O_{12}$, erforderlich. Wird eine solche Lösung mit überschüssigem Kali gekocht, so scheidet sich schwarzes Oxyd ab. Erst wenn auf 2 Aeq. Oxyd 3 Aeq. Weinsäure vorhanden sind, bleibt die Lösung

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 297; Pharm. Centr. 1854, 768. — (2) Aus den Mitth. der naturf. Gesellsch. in Zürich 1854, 473 in Pharm. Centr. 1854, 936; Chem. Gaz. 1855, 67.

bei anhaltendem Kochen klar. Nach 24 Stunden aber findet man in der Regel einen Absatz von Kupferoxydul, dessen Bildung einer Zersetzung der Weinsäure durch das Kali zuzuschreiben ist. Wird eine Lösung von 2 Aeq. Kupferoxyd und 3 Aeq. Weinsäure mit 8 Aeq. Kali vermischt (also alle Säure an Kali gebunden), so erhält man eine neutrale Flüssigkeit, die bei Siedehitze weder für sich, noch auf Zusatz von Milchzucker getrübt wird. Enthält die mit Zucker vermischte Lösung auf 1 Aeq. Kupferoxyd 1 Aeq. freies Kali, so erfolgt bei etwa 60° Trübung und es entsteht allmälig ein gelblicher Niederschlag, der nach längerem Kochen schmutzig orangefarben wird. Enthält die Lösung auf 8 Aeq. Kupferoxyd 1 Aeq. Milchzucker, so wird nach dem Kochen ein kupferhaltiges Filtrat erhalten; sind auf 1 Aeq. Milchzucker 4 Aeq. Kupferoxyd vorhanden, so ist das Filtrat gelblich und enthält unzersetzten Zucker. In beiden Fällen verschwindet die alkalische Reaction der Flüssigkeit nicht. Eine Lösung, welche auf 1 Aeq. Kupferoxyd 2 Aeq. freies Kali enthält, verhält sich ganz ähnlich; enthält sie dagegen 3 Aeq. freies Kali, so entsteht beim Kochen sogleich ein schön rother, schwerer Niederschlag, der sich leicht absetzt. Bei diesem Verhältnifs ist zur Reduction von 7 Aeq. Kupferoxyd genau 1 Aeq. Milchzucker erforderlich. Verdoppelt man die Menge des Kalis, so ist keine erhebliche Abweichung zu bemerken. Eine Lösung, welche neben Kupferoxyd nur Milchzucker enthält, wird durch Kali nur dann bleibend klar, wenn auf 5 Aeq. Kupferoxyd 2 Aeq. Milchzucker vorhanden sind; in einer solchen Lösung tritt erst beim Erhitzen Reduction ein. Zucker.

Städeler und Krause halten es für zweckmäfsig, statt des Weinsteins freie Weinsäure anzuwenden und die Mischung der Kupfer-, Kali- und Weinsäurelösung erst kurz vor dem Titrirversuche vorzunehmen. Die Kupferprobelösung (in 10 CC. 0,1 Grm. Metall oder 0,1252 Oxyd enthaltend) wird durch Auflösung von 10 Grm. reinen Kupferdrahts in etwa 50 CC. concentrirter Salzsäure und

Zucker. etwas Salpetersäure, vorsichtiges Neutralisiren der überschüssigen Säure und Verdünnen der erkalteten Lösung auf 1000 CC. bereitet. Die Weinsäurelösung enthält in 40 CC. 15 Grm. Weinsäure, die Kalilösung in 1000 CC. 150 Grm. käufliches Kalihydrat, das aber nicht mehr als 10 pC. durch Schmelzen abscheidbares Wasser enthalten darf. Vor jedem Versuch vermischt man die drei Flüssigkeiten (10 CC. Kupferlösung, 10 CC. Kali und 2 CC. Weinsäure) indem man die Weinsäure auf das Kupfer folgen läfst. Trübt sich die mit einem gleichen Vol. Wasser verdünnte Mischung nicht beim Kochen, so wird ohne Weiteres die zu prüfende Zuckerlösung hinzugesetzt; im anderen Fall mufs vorher die Weinsäurelösung erneuert werden. Bei dem angegebenen Verhältnifs sind zur Reduction des Kupferoxyds 0,0811 Milchzucker erforderlich. Um die Milch auf ihren Zuckergehalt zu prüfen, erhitzt man 20 Grm. in einer Porcellanschale, coagulirt das Caseïn durch einige Tropfen Essigsäure und verdünnt das mit Kali schwach übersättigte Filtrat auf 500 CC. Durchschnittlich sind zur Entfärbung der Kupferlösung 40 CC. dieser Flüssigkeit erforderlich.

Zuckerhaltiger Harn erzeugt in einer Lösung von chroms. Kali, welche freies Alkali enthält, beim Kochen eine dunkle saftgrüne Färbung. Nach J. Horsley (1) ist diese Reaction so empfindlich, dafs man damit in 5 bis 6 Tropfen Harn den Zucker noch nachweisen kann.

Stärkmehl. Zur Ermittelung von dem Weizenmehl beigemengtem Kartoffelstärkmehl schlägt Cailletet (2) das nachstehende Verfahren vor. Man zertheilt ein gegebenes Gewicht des zu prüfenden Mehls in einer graduirten Bürette mit einem gegebenen Volum wässeriger Kalilauge und fügt sodann eine ebenfalls bestimmte Menge einer alkoholischen Brom-

(1) Aus Med. Tim. and Gaz. 1854, Juli, in Chem. Gaz. 1854, 314; J. pr. Chem. LXIII, 320. — (2) Compt. rend. XXXIX, 246; Instit. 1854, 271.

lösung zu; nach einer gewissen Zeit hat sich ein Niederschlag gebildet, dessen Volum notirt wird. Da man nun die sehr verschiedenen Volume zweier Niederschläge vorher ermittelt hat, welche sich unter ganz gleichen Umständen einerseits mit reinem Weizenmehl und andererseits mit Weizenmehl, dem ¼ Stärkmehl zugesetzt ist, bilden, so kann man daraus die Menge Stärkmehl berechnen, welche das Mehl enthält. Stärkmehl.

N. Bloch (1) beschreibt einen von ihm *Féculometre* genannten Apparat zur Bestimmung des von 10 bis 50 pC. schwankenden Wassergehalts des Stärkmehls, welcher wechselnde Gehalt den Fabrikanten von Stärkegummi und Stärkezucker die Nothwendigkeit auferlegt, die Stärkmehlsorten darauf zu prüfen. 100 Kilogrm. trockenes Stärkmehl oder 150 Kilogrm. feuchtes (*Fécule verte*) sollen gesetzlich 100 Kilogrm. Glucose geben. Die Anwendung des Apparats, bezüglich dessen näherer Beschreibung wir auf die Abhandlung verweisen, beruht auf der Voraussetzung, dafs das Stärkmehl in Wasser stets zu demselben Volum aufquillt, oder, was dasselbe ist, dafs das Stärkmehl ein bestimmtes Quantum Wasser aufnimmt, wenn es mit einer überschüssigen Wassermenge in Berührung kommt. 10 Grm. einer und derselben Sorte Stärkmehl nahmen nach 10 Versuchen, wenn sie sich in destillirtem Wasser absetzten, den Raum von 14,857 CC. ein. Ein Stärkmehl, das von vornherein Wasser enthält, wird also weniger Raum einnehmen.

J. J. Pohl (2) empfiehlt zur raschen und empfindlichen Prüfung von Indig auf einen häufig vorkommenden Gehalt an Stärkmehl, den gepulverten Indig mit verdünnter Salpetersäure bis zur Entfärbung zu erhitzen und der erkalteten Flüssigkeit etwas Jodkaliumlösung zuzufügen, wo die kleinste Menge von Stärkmehl durch die Bildung von Jodstärkmehl nachgewiesen werde. Eine etwas weniger empfind-

(1) Compt. rend. XXXIX, 969; Pharm. Centr. 1855, 29. — (2) Wien. Acad. Ber. XII, 107; J. pr. Chem. LXIII, 382. 384.

Stärkmehl. liche, aber selbst quantitative Bestimmung zulassende Ermittelung besteht darin, den fein gepulverten Indig mit Chlorwasser bis zur Entfärbung zu maceriren und nachher der Flüssigkeit Jodkalium zuzufügen. Der nach der Behandlung mit Chlorwasser bleibende stärkmehlhaltige Rückstand wird nach dem Waschen mit kaltem Wasser getrocknet, gewogen und eingeäschert, wo der Aschengehalt annähernd als Differenz den Stärkmehlgehalt ergiebt. Persoz (1) hat früher schon ein Verfahren zu gleichem Zweck angegeben, welches auf der Umwandlung des Stärkmehls in Zucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure beruht. Zur Erkennung von Jodstärkmehl, welche in neuerer Zeit dem Berlinerblau als Verfälschung beigemischt werden soll, kocht Pohl die Probe in einem Kolben mit Wasser, wo sich der kleinste Jodgehalt an der Blaufärbung eines mit Stärkmehlkleister und etwas Salzsäure befeuchteten Papierstreifens kund gebe, den man in den Hals des Kolbens hineinhält.

Verhalten v. Terpentinöl und Fetten zu Brom. C. G. Williams (2) beschreibt ein Verfahren, nach welchem man freies Brom, selbst bei Gegenwart von Brom- oder Chlorwasserstoffsäure, sehr genau durch Titrirung mittelst Terpentinöl ermitteln könne. Ein Aeq. Brom wird hierbei, wie schon im Jahresber. f. 1853, 522 angedeutet ist, von einer durch C_5H_4 ausgedrückten Gewichtsmenge des Terpentinöls absorbirt. Man vermischt zur Bereitung der Probelösung 10 Th. rectificirten trockenen Terpentinöls mit 90 Th. Alkohol und fügt dieselbe aus einer Bürette nach und nach zu der das freie Brom enthaltenden Flüssigkeit, indem man nach jedesmaligem Zusatz heftig umschüttelt. Die Operation ist beendigt, wenn die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist. 340 Gewichtstheile der Probelösung entsprechen 80 Gewichtstheilen (1 Aeq.) Brom. Die von Williams nach diesem Verfahren angestellten Brom-

(1) Traité de l'Impress. des Tissus. Paris 1846, I, 427. — (2) Chem. Gaz. 1854, 432; J. pr. Chem. LXIV, 440.

bestimmungen gaben gute Resultate, übereinstimmend unter sich und mit den Gewichtsbestimmungen als Bromsilber. — W. Knop, der an der allgemeinenen Anwendbarkeit des freien Broms zu obigen Zwecken zweifelt, hat seinerseits (1) auf das Verhalten des Broms gegen flüchtige Oele und Fette eine volumetrische Methode gegründet, bei welcher die Uebelstände der Anwendung des freien Broms dadurch vermieden werden, dafs er eine titrirte Lösung von broms. Kali in verschliefsbaren Gefäfsen mit der abgewogenen und mit einer genügenden Menge einer Mischung von Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure gemischten Substanz in Berührung bringt. Wir müssen in Betreff der Einzelnheiten der Methode auf die ausführlichen und keinen Auszug gestattenden Mittheilungen verweisen. Verhalten v. Terpentinöl und Fetten zu Brom.

C. Calvert (2) hat, zum Zweck der Erkennung von Verfälschungen, eine grofse Zahl thierischer und vegetabilischer Oele von unzweifelhafter Abstammung bezüglich der Färbungen untersucht, welche sie beim Zusammenbringen mit Säuren und Alkalien annehmen. Ein Vol. Natronlauge von 1,34 spec. Gew. mit 5 Vol. des Oels vermischt und bis zum Siedepunkt erhitzt, erzeugt so mit Fischölen (Wallfischthran, Robbenthran, Leberthran) eine dunkelrothe Färbung, während andere Oele nur eine gelbe, gelbbraune oder schmutzigweifse Färbung annehmen. Noch 1 pC. Fischöl wurde durch die rothe Farbe angezeigt; Hanföl wird mit dem Alkali so dick, dafs sich das Gefäfs umkehren läfst; indianisches Nufsöl, helles Rapsöl nnd Gallipoliöl werden weifs, in 5 Minuten fest; die anderen Oele bleiben flüssig. Schwefelsäure von 1,475 spec. Gew., mit 5 Vol. Oel geschüttelt und 15 Minuten stehen gelassen, färbt sich mit Fischölen roth (noch zu 1 pC. erkennbar), mit Hanf- und Leinöl grün (noch zu 10 pC. erkennbar), mit Olivenöl, Gal- Prüfung fetter Oele.

(1) Pharm. Centr. 1854, 321. 403. 498. — (2) Phil. Mag. [4] VII, 101; Pharm. J. Trans. XIII, 356; J. pr. Chem. LXI, 354; Pharm. Centr. 1854, 257; Dingl. pol. J. CXXXII, 282; Ann. ch. phys. [3] XLII, 199; J. pharm. [3] XXV, 448.

Prüfung fetter Oele. lipoli-, Sesamöl ist die Färbung grünlich, mit französischem Nufsöl bräunlich. Mit Schwefelsäure von 1,53 und 1,635 spec. Gew. entstehen theils dieselben Färbungen, theils auch andere mit verschiedenen Nüancirungen. Wir müssen bezüglich der Angaben Calvert's über die Färbungen, welche die verschiedenen Oele mit Salpetersäure von 1,18, von 1,22, von 1,33 spec. Gew. und mit Natronlauge nach vorheriger Behandlung mit Salpetersäure, so wie mit Königswasser entstehen, auf die Abhandlung verweisen, da dieselbe keinen Auszug gestattet.

Prüfung des Indigs. Zur volumetrischen Prüfung des Indigs empfiehlt F. Mohr (1) die Anwendung des übermangans. Kalis. Dieses wird in die schwefels. Lösung des Farbstoffs eingetröpfelt, bis die grünliche Farbe sich in eine braune verwandelt hat (2).

Pikrinsäure. In Frankreich soll gegenwärtig als Ersatz des Hopfens dem Bier Pikrinsäure zugesetzt werden. Nach der Angabe von J. J. Pohl (3) läfst sich noch $^1/_{125000}$ derselben sicher erkennen, wenn man das verdächtige Bier 6 bis 10 Minuten mit weifsem ungebeiztem Schafwollengarn oder Schafwollenzeuge im Sieden erhält und letztere dann auswascht. Beim Vorhandensein von Pikrinsäure erscheint die Wolle blafs bis dunkel canariengelb, während sonst keine Färbung eintritt.

Harnstoff. E. W. Davy (4) gründet auf die Zersetzbarkeit des Harnstoffs durch unterchlorigs. Natron, nach der Gleichung $C_2H_4N_2O_2 + 3\ (NaO,\ ClO) = 2\ CO_2 + 4\ HO + 3\ NaCl$

(1) Dingl. pol. J. CXXXII, 363; J. pr. Chem. LXII, 208. — (2) Dr. Chr. Elbers aus Hagen hat in dem Laboratorium des Referenten das Verhalten des übermangans. Kalis zu einer Lösung des Indigblaus in Schwefelsäure schon im Winter $18^{51}/_{52}$ zu einer sehr genauen volumetrischen Prüfung benutzt. Die von ihm seit dieser Zeit bei einer oft wiederholten Anwendung dieses Verfahrens gewonnenen Erfahrungen wird derselbe veröffentlichen. — (3) Wien. Acad. Ber. XII, 88; J. pr. Chem. LXIII, 314. — (4) Phil. Mag. [4] VII, 385; J. pr. Chem. LXIII, 188; Pharm. Centr. 1854, 522.

+ 2 N, ein Verfahren zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn. Das freiwerdende Stickgas wird gemessen und aus seinem Volum der Harnstoff berechnet. Ein calibrirtes, 12 bis 14 Zoll langes Glasrohr von etwa 2 bis 3 Cubikzoll Inhalt wird zu etwa einem Drittel mit Quecksilber, dann mit einer gemessenen Quantität (etwa 1 Drachme) Harn und schliefslich mit der Auflösung von unterchlorigs. Natron bis zum Rande gefüllt. Man verschliefst nun mit dem Daumen die Oeffnung, schüttelt den Inhalt des Rohrs und senkt es sodann in eine gesättigte Kochsalzlösung, deren höheres spec. Gew. das Heraustreten der wässerigen Flüssigkeit aus dem Rohr verhindert. Nach 3 bis 4 Stunden, wo die Stickgasentwicklung beendet ist, liest man mit den bekannten Vorsichtsmafsregeln das Volum des Gases ab, ohne dasselbe in ein anderes Rohr überzufüllen. Die erforderliche Menge des unterchlorigs. Natrons, das nicht durch den die Röhrenwände trübenden Bleichkalk ersetzt werden kann, wird am besten durch eine vorläufige Probe ermittelt, und das einzufüllende Quecksilber darf dem Volum nach nicht weniger betragen, als das sich entwickelnde Stickgas. Um den aus einem etwaigen Ammoniakgehalt des Harns entspringenden Fehler (der auch durch einen Harnsäuregehalt bedingt ist) zu vermeiden, räth Davy, den zu prüfenden Harn bis zur beendigten Ammoniakentwicklung zu erwärmen. Auch dürfe man die Probe vor dem Ablesen des Stickstoffvolums nicht zu lange stehen lassen, da das unterchlorigs. Natron im Licht Sauerstoff entwickle. Die abgeschiedene Kohlensäure bleibe von dem überschüssigen unterchlorigs. Natron absorbirt. Harnstoff.

H. Rose (1) hat die sichere Erkennung von Blut und von Blutflecken bei gerichtlichen Untersuchungen ausführlich besprochen. Bekanntlich beruht die beste Erkennung von Blutflecken auf dem Dichroïsmus der Auflösung des Blutflecken.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 209; N. Jahrb. Pharm. I, 365; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 513.

Blutflecken. Blutroths in ätzendem Alkali; die nicht zu stark verdünnte Flüssigkeit erscheint beim durchfallenden Licht grün, beim auffallenden roth. Ist der Blutfleck auf einem ungefärbten Gewebe, so ist die Nachweisung in der Regel leicht, sofern das Blutroth bei längerer Digestion mit kaltem Wasser sich löst; der ungelöste Theil giebt sich unter dem Mikroscop als Fibrin zu erkennen. Die wässerige, nicht zu verdünnte Lösung des Blutroths gerinnt beim Kochen und das schmutzig röthliche Gerinnsel zeigt nach Auflösung in heifser Kalilauge den eben erwähnten Dichroïsmus; durch überschüssiges Chlorwasser wird die Auflösung des Blutroths entfärbt unter Ausscheidung von weifsen, auf der Oberfläche schwimmenden Flocken; Salpetersäure erzeugt eine weifsgraue, Galläpfeltinctur eine violette Fällung. Auf gefärbtem Zeug, schwarzem Tuch z. B., befindliche Blutflecken besichtigt man, am besten bei Lampenlicht, mittelst einer guten Loupe und behandelt sie, nach vorsichtiger Loslösung vom Zeug, wie angegeben. Ist das Blut auf blankem Eisen eingetrocknet, so lassen sich die dunkelbraunen, leicht vom Roste zu unterscheidenden Flecken leicht vom Eisen ablösen, während die Rostflecken fest sitzen. Ist aber der Blutfleck auf dem Eisen mit Rost vermischt, so löst sich das Blutroth durch Behandlung mit kaltem Wasser nicht mehr auf, und nur durch Kochen mit Kalilauge erhält man die grün und roth schillernde Lösung. Durch die Ammoniakentwicklung beim Erhitzen von Eisenrost wird die Anwesenheit des Bluts nicht festgestellt, da bekanntlich Eisenoxyd Ammoniak verdichtet; erhitzt man aber den mit Blut gemengten Eisenrost mit etwa dem gleichen Volum Kalium oder besser Natrium, so läfst sich in der Lösung durch Berlinerblaubildung Cyan nachweisen, welches nicht entsteht, wenn man den nur durch Oxydation des Eisens entstandenen und vorher schwach erhitzten Rost so behandelt. Auch zeigt sich beim stärkeren Erhitzen des mit Blut gemengten Eisenrosts der unangenehme empyreu-

matische Geruch, der bei der Verkohlung thierischer Substanzen auftritt. Blutflecken.

H. Rose hat das Verhalten des Bluts zu Eisenoxyd durch besondere Versuche ermittelt. Frisch gefälltes Eisenoxyd fällt aus verdünntem Blutroth dasselbe vollständig nach 24 Stunden aus, geglühtes Eisenoxyd nur theilweise. Eisenchlorid, mit wenig Blutroth versetzt und durch Ammoniak gefällt, giebt ein Filtrat, in welchem kein Blutroth mehr enthalten ist. Eisenammoniakalaun, mit Ammoniak versetzt, entzieht der Lösung nur dann alles Blutroth, wenn noch Salmiak zugefügt wird. Blutroth in einem stark verrosteten Eisengefäfs unter wiederholtem Befeuchten mit Wasser eingetrocknet, wird nach einiger Zeit nicht mehr von Wasser, wohl aber beim Kochen mit Aetzkali ausgezogen. Thonerdehydrat verhält sich ähnlich wie Eisenoxydhydrat, nur scheint eine gröfsere Menge dazu zu gehören, um das Blutroth zu entziehen. Gepulverter Thon fällt erst nach langer Zeit aus einer verdünnten Flüssigkeit das Blutroth, immer aber läfst sich in dem rückständigen Thon durch Behandlung mit Kalilauge das Blutroth entdecken. Aus einer concentrirten Blutrothlösung nimmt gepulverter Thon kein Blutroth auf. In humusreicher Erde sind Blutflecken schwer zu erkennen, da Wasser kein Blutroth auszieht und die Auflösung in Kali dunkelbraun gefärbt ist. In diesem Fall ist es am besten, die alkalische Lösung mit Chlorwasser zu versetzen, wo sich bei Gegenwart von Blutroth weifse Flocken ausscheiden.

J. Löwe (1) empfiehlt zur Erkennung von Blutflecken auf Leinwand und anderen Geweben aus stickstofffreien Fasern die Erzeugung von Blutlaugensalz, durch Glühen der Substanz mit kohlens. Kali und Auflösen in Wasser unter Zusatz von etwas Eisen.

C. Wiehr (2) beschreibt seine Versuche, wonach er

(1) Arch. Pharm. [2] LXXVII, 58; Pharm. Centr. 1854, 187. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXVIII, 21; Pharm. Centr. 1854, 431; Chem. Gaz. 1854, 297.

Blutflecken. bei einem ähnlichen Verfahren Blutflecken auf einem Stück Zeug nachwies; er glaubt irrthümlich, dafs sich auch Ferrocyankalium bilde, wenn das mit Blut befleckte Zeug mit Aetzlauge gekocht und die eingetrocknete Flüssigkeit geglüht werde.

Apparate. Baumhauer (1) empfahl den Gebrauch vulcanisirter Caoutchouc-Kapseln an der Stelle von Korken bei der Zusammenstellung chemischer Apparate.

Luca (2) suchte das Löthrohr zu verbessern, so dafs man auch bei stofsweisem Blasen einen continuirlichen Luftstrom erhalte, indem er an der Stelle des zum Aufsammeln des Wassers bestimmten Cylinders (oder vor diesem) eine mit einem Ventil versehene, als Windkasten wirkende Kugel von vulcanisirtem Caoutchouc einschaltete. Die Einrichtung von Gaslampen zum Gebrauch in chemischen Laboratorien, und namentlich zur Ausführung von Elementaranalysen, beschrieb Baumhauer (3). Auch der von Magnus für letzteren Zweck angeordnete Apparat ist beschrieben worden (4).

Baumhauer beschrieb ferner eine neue Einrichtung eines Aspirators und Perspirators (5), sowie auch einen Apparat zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff (6). Auch Kemp (7) und Baedeker (8) beschrieben Schwefelwasserstoffapparate.

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 15. — (2) Instit. 1854, 89; J. pharm. [3] XXV, 344; Pogg. Ann. XCII, 184; Dingl pol. J. CXXXII, 112; Pharm. J. Trans. XIV, 326. — (3) Ann. Ch. Pharm. XC, 21. — (4) Chem. Soc. Qu. J. VII, 250. — (5) Ann. Ch. Pharm. XC, 19; Pharm. Centr. 1854, 566. — (6) Ann. Ch. Pharm. XC, 17. — (7) Chem. Gaz. 1854, 109; Pharm. J. Trans. XIV, 281; J. pr. Chem. LXII, 191; Pharm. Centr. 1854, 591. — (8) Arch. Pharm. [2] LXXX, 141.

Einen einfachen Apparat, welcher den Gebrauch der Wasserwanne oder Quecksilberwanne bei Versuchen mit Gasen entbehrlich machen soll, beschrieb O. Henry (1); eine Vorrichtung zum Ersatz der Woulfe'schen Flaschen Letoret (2); eine neue Art Trichterröhre auf Gasentwicklungsapparate A. Vogel d. j. (3). Apparate.

Einen Apparat zum Filtriren in verdünnter Luft oder einer künstlichen Gasatmosphäre beschrieb J. P. Cooke (4). Ueber die Anwendung von s. g. künstlichem Bimsstein zum Filtriren machte Bolley (5) Mittheilung.

Bineau (6) hat seine Untersuchungen über das zu und bei Lyon fallende Regenwasser, namentlich über den Gehalt desselben an Ammoniak und an Salpetersäure, ausführlich mitgetheilt. Einzelne seiner Resultate waren schon früher bekannt geworden (7), und von dem, was er über den Ammoniakgehalt des atmosphärischen Wassers unter verschiedenen Umständen mittheilt, stimmt Vieles mit den Resultaten von Boussingault's (8) erschöpfenden Untersuchungen über diesen Gegenstand überein. Wir theilen im Folgenden die Mengen Ammoniak und Salpetersäure (in Milligrammen ausgedrückt) mit, welche Bineau im Mittel einer gröfseren Zahl Bestimmungen für 1 Liter des in verschiedenen Jahreszeiten und im Lauf des ganzen Jahres 1853 zu Lyon gefallenen Regenwassers angiebt. Regenwasser.

	Winter	Frühling	Sommer	Herbst	Jahr
Ammoniak	16,3	12,1	3,1	4,0	6,8
Salpetersäure . . .	0,3	1,0	2,0	1,0	1,0

(1) J. pharm. [3] XXVI, 720. — (2) Pharm. J. Trans. XIII, 626. — (3) N. Repert. Pharm. III, 241; Pharm. Centr. 1854, 649; Pharm. J. Trans. XIV, 326. — (4) Sill. Am. J. [2] XVIII, 127. — (5) Ann. Ch. Pharm. XCI, 116; Dingl. pol. J. CXXXIV, 77. — (6) Ann. ch. phys. [3] XLII, 428. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1852, 751; f. 1853, 707. — (8) Jahresber. f. 1853, 705 f.

Regenwasser.

Bineau hebt noch hervor, dafs die Menge Ammoniak, welche der Erde aus der Luft durch die in Beziehung auf die Wassermenge geringeren Niederschläge (Nebel, Thau u. a.) zugeführt wird, sehr beträchtlich ist im Verhältnifs zu der durch Regengüsse von mefsbarer Stärke zugeführten. — Die von ihm bezüglich des an Orten in der Nähe von Lyon gefallenen Regenwassers und anderer Bestandtheile der atmosphärischen Niederschläge, als der oben genannten, ausgeführten Untersuchungen haben nicht zu so bestimmten und allgemeinen Resultaten geführt, dafs sich diese hier in Kürze mittheilen liefsen.

J. B. Lawes und J. H. Gilbert (1) theilten kurz die Resultate der Untersuchungen mit, welche sie in England über den Gehalt des Regenwassers an Ammoniak und an Salpetersäure angestellt haben (2). Das zu Rothamsted während länger als 1 Jahr gefallene Regenwasser enthielt durchschnittlich etwa 1 Milliontheil seines Gewichts an Ammoniak. Sie fanden, dafs bei den Gewittern der Gehalt des Regenwassers an Ammoniak vermindert, der an Salpetersäure vergröfsert erscheine; sie glauben ferner, es sei in dem Regenwasser beträchtlich mehr Stickstoff in Form von Salpetersäure als in der von Ammoniak enthalten.

Ueber den Jodgehalt des Regen- und Schneewassers und des Thaues vgl. S. 309.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

Wittstein (3) untersuchte das Mineralwasser von *Seeon* in Oberbayern (*A*). Einer Mittheilung über die Renchthalbäder und einige andere Mineralquellen Badens (4) entnehmen wir Bunsen's Analysen des Wassers der Sophienquelle (*B*), der Petersquelle (*C*) und der Salzquelle (*D*) zu *Petersthal*, und des Mineralwassers des *Erlenbads* bei Achern (*E*; dieses Wasser enthält auch Spuren von Jod). Die folgende Tabelle giebt den Gehalt an festen

(1) Chem. Gaz. 1854, 415; J. pr. Chem. LXIV, 443. — (2) Vgl. S. 726. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. III, 321; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 718. — (4) N. Jahrb. Pharm. II, 190. 194; Pharm. Centr. 1854, 931.

Bestandtheilen in 1000 Th. Wasser (die eingeklammerten Zahlen geben den Gehalt an Gasen in Cubikcentimetern für 1 Liter Wasser, bei 0° und 760mm Druck). Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*
Temperatur . .	6°	8°,9	10°,3	9°,7	?
Spec. Gew. . .	1,00054	1,0031	1,0034	1,0034	1,0034
2f. kohlens. Kalk . .	0,308571	1,3773	1,5251	1,5078	0,30737
„ „ Magnesia	0,087792	0,3872	0,4558	0,5840	0,00798
„ „ Eisenoxydul	0,000440	0,0440	0,0461	0,0451	0,00426
„ „ Manganoxydul	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
„ „ Lithion .	—	0,0144	0,0060	0,0028	—
„ „ Natron .	—	0,0653	0,0600	0,0366	—
Chlorlithium	—	—	—	—	0,00644
Chlornatrium	0,033900	0,0304	0,0395	0,0456	1,41361
Chlorammonium . .	0,001364	—	—	—	—
Chlorcalcium . . .	0,015773	—	—	—	—
Chlorkalium	—	—	—	—	0,08293
Schwefels. Natron . .	—	0,6721	0,7902	0,8525	0,07303
„ Kali . . .	0,005544	0,0975	0,0746	0,0785	—
„ Kalk . .	—	—	—	—	0,34543
„ Magnesia .	—	—	—	—	0,08318
Salpeters. Kali . . .	0,000835	—	—	—	—
„ Natron . .	0,009241	—	—	—	—
Phosphors. Kalk . .	0,002168	—	—	—	—
Kiesels. Kalk . . .	0,030270	—	—	—	—
Phosphorsäure . . . Thonerde	— —	0,0033	0,0071	0,0035	Spur —
Kieselerde	—	0,0892	0,0904	0,0885	0,02095
Organ. Substanz . .	0,018585	Spur	Spur	Spur	Spur
Summe d. festen Bestandth.	0,514483	2,7807	3,0948	3,2449	2,34518
Freie Kohlensäure . .	0,003299	2,5180 (1268,5)	2,5243 (1270,4)	2,6000 (1308,5)	0,07436 (37,18)
Freier Stickstoff . .	—	0,005 (3,9)	—	0,010 (7,9)	0,01149 (9,10)

In den aus dem Wasser des *Erlenbades* sich absetzenden Incrustationen wurden gefunden :

SiO_3	AsO_5	PO_5	MnO,CO_2	MgO,CO_2	CaO,CO_2	Fe_2O_3	HO	Organ. Subst.	Summe
3,979	0,005	0,055	0,237	0,696	89,024	2,751	2,632	2,320	101,699

J. Löwe (1) untersuchte das Wasser der Salzquelle (*A*) zu *Kronthal* am Taunus, und Schiff unter Löwe's Leitung den Ocker dieser Quelle (a). Lasch (2) unter-

(1) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. f. 1853-1854, S. 55. — (2) J. pr. Chem. LXIII, 321; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 22.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

suchte die Mineralquellen bei *Freienwalde* an der Oder, und zwar das Wasser des Königsbrunnens (*B*), des Reservoirs der Trinkquelle (*C*) und der Badequelle (*D*); ferner auch den Absatz aus der Trinkquelle (*α*) und aus der Frauenbadequelle (*β*), von jedem zwei verschiedene Portionen. Die folgende Tabelle giebt den Gehalt an Bestandtheilen in 1000 Th. Wasser (die eingeklammerten Zahlen den Gehalt an freien Gasen in Cubikzollen für 1 Pfund Wasser):

	A	*B*	*C*	*D*
Temperatur	16°,3	10-10°,8		
Spec. Gew.	1,00384	1,00038	1,00037	1,0003
Chlornatrium	3,541946	0,00984	0,00916	0,01051
Chlorkalium	0,088287	—	—	—
Chlorlithium	Spur	—	—	—
Chlorammonium	0,006061	—	—	—
Chlorcalcium	0,021872	—	—	—
Chlormagnesium	0,061615	0,00121	0,00854	0,00344
Fluorcalcium	Spur	—	—	—
Kohlens. Kalk	0,664184	0,18319	0,18668	0,18554
„ Magnesia	0,095008	0,02473	0,02149	0,01891
„ Manganoxydul	0,001862	0,00137	0,00140	0,00375
„ Eisenoxydul	0,015020	0,00775	0,00222	0,00632
Schwefels. Kalk	0,080545	0,01017	0,01674	0,01957
„ Natron	—	0,01252	0,01325	0,00866
„ Kali	—	0,00529	0,00869	0,00325
Phosphors. Kalk	0,001509	0,00054	0,00087	Spur
Arsens. Kalk	0,000189	—	—	—
Kiesels. Thonerde	0,000550	—	—	—
„ Natron	0,054106	—	—	—
Kieselsäure	0,072627*)	0,01619	0,02067	0,02199
Organ. Substanz	0,001998	Spur	Spur	Spur
Kohlensäure zur Bildung d. 2fach-kohlens. Salze	0,348234	0,09699	0,09475	0,09273
Summe dieser Bestandtheile	5,005108	0,27280	0,27921	0,27694
Abdampfrückstand gefunden	4,682566	0,2749	0,280	0,272
Freie Kohlensäure	1,969160 (33,57)	— (0,17)	— (0,15)	— (0,08)
Freies Stickgas	—	(0,45)	(0,45)	—

*) Kieselsäurehydrat.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

	a
Fe_2O_3	61,550
MnO, CO_2	2,260
CaO, CO_2	0,748
Al_2O_3	0,624
AsO_5	0,462
SiO_3	22,846
PO_5	0,399
Org. Subst. / CO_2 / Verlust	11,111
	100,000

	α		β	
Kieselsäure	8,44	8,95	4,384	4,614
Eisenoxyd	77,44	79,39	27,586	27,654
Manganoxyd	1,32	1,64	2,776	2,436
Kohlens. Kalk	9,71	8,51	62,770	62,602
Magnesia	0,24	0,25	0,555	0,629
Kupferoxyd	Spur	Spur	0,146	0,242
Phosphors. Thonerde	0,11	Spur	1,169	0,936
Phosphorsäure an Eisenoxyd gebunden	2,74	2,87	0,614	0,887
Arsen	Spur	Spur	Spur	Spur
Quellsäure und Quellsatzsäure	unbest.	unbest.	unbest.	unbest.
	100,00	101,61	100,00	100,00

Gorup-Besanez (1) untersuchte das Wasser der Max-Marienquelle (*A*) in der *Langenau bei Geroldsgrün* in Oberfranken; derselbe (2) das Wasser der Tornesiquelle (*B*) zu *Steben* in Oberfranken; G. Bischoff (3) das Wasser der Thermalsoole (*C*) des Bads *Oeynhausen bei Rehme* in Westphalen. Die folgende Tabelle giebt den Gehalt an Bestandtheilen in 1000 Th. Wasser; unter der freien Kohlensäure ist die zur Bildung der zweifach-sauren Salze nöthige mitbegriffen; die eingeklammerten Zahlen geben das Volum der wirklich freien Kohlensäure (nach Abzug der in den zweifach-sauren Salzen enthaltenen) für 100 Vol. Wasser bei 760mm Druck und der Quellentemperatur.

	A	*B*	*C*
Temperatur	8,4	10°	33,°6
Spec. Gew.	1,00169	1,00088	1,017
Schwefels. Natron	—	0,00046	—
„ Kali	0,01609	0,01251	0,04710
„ Kalk	—	—	2,99800
„ Magnesia	—	—	2,94800
Chlorkalium	0,01656	—	—
Chlornatrium	0,04716	0,00709	34,36600
Chlormagnesium	—	—	0,27500
Brommagnesium	—	—	0,00064
Kohlens. Natron	0,05228	0,04137	—
„ Lithion	0,00138	—	—
„ Kalk	0,98291	0,24725	1,07000
„ Magnesia	0,14254	0,06623	0,70900
„ Eisenoxydul	0,02312	0,04372	0,06700
„ Manganoxydul	—	—	0,00100
Kieselerde	0,08917	0,04644	0,04700
Organische Substanz	—	0,02958	—
Summe dieser Bestandtheile	1,37121	0,49465	42,52574
Freie Kohlensäure	2,39176 (96,5)	1,90528 (90,4)	14,29 —

(1) Die Citate folgen auf der nächsten Seite.

Brunnen-, Quell- und Flusswasser. Deutsche.

Nach Wackenroder (4) enthält der von dem Wasser der Thermalsoole des Bads *Oeynhausen bei Rehme* einige hundert Schritte von dem Bohrloch abgesetzte Ocker (bei 100° getrocknet) im Mittel mehrerer Bestimmungen 0,93 pC. arsenige Säure. Ferner sind noch bekannt geworden (5) von diesem Bade Analysen des Bülowbrunnens (*A*) und des Bitterbrunnens (*B*). Von dem Bad *Hofgeismar* in Kurhessen sind Analysen der Badequelle (*C*) und der Trinkquelle (*D*) durch Wiggers bekannt geworden (6); letztere Mineralwasser enthalten auch unbestimmbare Mengen schwefels. Kali, phosphors. Kalk, Thonerde und Quellsäure. Die folgende Tabelle giebt den Gehalt von 16 Unzen = 7680 Gran Wasser an Bestandtheilen, letztere in Gran ausgedrückt.

A		*B*			*C*	*D*
				Temperatur	?	11°,2
				Spec. Gewicht	1,00218	1,00186
Chlornatrium .	180,631	Chlornatrium . .	25,741	Chlornatrium . . .	7,2559	6,0051
Schwefels. Natron	16,196	Chlormagnesium .	15,898	Krystall. schwefels. Natron	4,9244	5,0806
Kohlens. Natron .	7,392	Chlorkalium . .	1,774	„ „ Magnesia	1,7685	0,9516
„ Magnesia	4,934	Schwefels. Natron .	58,590	„ „ Kalk .	0,2415	0,2153
„ Kalk .	6,500	„ Kali . .	0,092	2f. kohlens. Kalk . .	6,0213	5,5873
„ Eisenoxydul .	0,051	„ Magnesia .	19,672	„ „ Magnesia .	2,3300	2,2313
Kieselsäure . .	0,012	2f. kohlens. Kalk . .	23,874	„ „ Eisenoxydul .	0,2243	0,4117
		„ „ Magnesia .	4,181	„ „ Manganoxydul	0,0863	0,0480
				Kieselerde . . .	0,3414	0.4269
				Freie Kohlensäure . .	8,2450	9,7344

Die s. g. Brunnerde aus dem Brodelbrunnen zu *Pyrmont* wurde von van Ancum (7) (*A*) und von L. F. Bley (8) (*B*) untersucht, mit folgenden Resultaten :

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 225; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 234; J. pr. Chem. LXII, 9. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 229; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 268; J. pr. Chem. LXII, 10. — (3) Aus Sack's Schrift über das Bad Oeynhausen (Bonn, 1854) in Pharm. Centr. 1854, 477. Eine frühere Analyse dieses aus einem 2220 Fufs tiefen Bohrloch sprudelnden Wassers vgl. im Jahresber. f. 1849, 615. — (4) Arch. Pharm. [2] LXXVIII, 129; Pharm. Centr. 1854, 479; J. pr. Chem. LXII, 498. — (5) In der unter (3) angef. Abhandl. — (6) Aus d. balneologischen Zeitung, I, 4 in Pharm. Centr. 1854, 934. — (7) Arch. Pharm. [2] LXXX, 129; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 894. — (8) Arch. Pharm. [2] LXXX, 132; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 895.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

A	
Eisenoxyd	21,520
Arsenige Säure	0,238
Kupferoxyd	Spur
Kohlens. Kalk	1,517
Schwefels. Kalk	0,233
Hygroscop. Wasser	6,892
In Salzsäure Unlösl. (Sand, Holzsplitter u. a.)	65,752
Chemisch gebundenes Wasser, Chlorverbindungen, organische Substanzen	3,848
	100,000

B	
Eisenoxyd	21,8130
Eisenoxydul	0,9820
Manganoxydul	0,0350
Kupferoxyd	0,00865
Arsenige Säure	0,2933
Kohlens. Kalk	0,3320
Schwefels. Kalk	2,0000
Kohlens. Magnesia	0,3304
Thonerde mit Phosphorsäure u. Spur von Kobalt	0,7175
Baryt, Strontian, Lithion	?
Harzstoff	0,3000
Humussubstanz	0,7166
Unlösliche Kieselerde, Sand	70,6000
Feuchtigkeit	1,8716
	100,0000

Ein Stollenwasser aus der Grube Hymensgarten bei Kirchen im Siegthal hat H. Kraemer (1) analysirt.

Schweizerische.

Planta und Kekulé (2) untersuchten die Mineralquellen von *Sanct-Moritz* im Oberengadin, Kanton Graubündten, und zwar das Wasser *A* der gröfseren (alten) und *B* der kleineren (neuen) Quelle; beide Wasser enthalten auch Spuren von Brom, Jod und Fluor. Folgende Zusammenstellung giebt die Bestandtheile in 1000 Th. Wasser; halbgebundene Kohlensäure ist die zur Bildung zweifach-kohlens. Salze nöthige; die eingeklammerten Zahlen geben für 1 Liter Wasser die Menge der wirklich freien Kohlensäure bei der Quellentemperatur und 615,2^{mm} Druck (dem mittleren Barometerstand von Sanct-Moritz) in Cubikcentimetern.

	A	*B*
Temperatur	5°,6	4°,4
Spec. Gew.	1,00215	1,00239
Kohlens. Kalk	0,7264	0,8911
» Magnesia	0,1254	0,1583
» Eisenoxydul	0,0237	0,0329
» Manganoxydul	0,0041	0,0043
» Natron	0,1904	0,2074
Chlornatrium	0,0389	0,0404
Schwefels. Natron	0,2723	0,3481
» Kali	0,0164	0,0205
Kieselerde	0,0381	0,0495
Phosphorsäure	0,0004	0,0006
Thonerde	0,0003	0,0004
Summe dieser Bestandtheile	1,4364	1,7535
Halbgebundene Kohlensäure	0,4749	0,5752
Freie Kohlensäure	2,5484 (1622,6)	2,5220 (1599,9)

(1) Arch. Pharm. [2] LXXIX, 139; Pharm. Centr. 1854, 647. — (2) Ann. Ch. Pharm. XC, 316; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 642; J. pr. Chem. LXIII, 61.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser.

Die im Wasser aufsteigenden Gasblasen ergaben (nach Volum) 98,025 pC. Kohlensäure, 1,717 Stickstoff, 0,258 Sauerstoff.

Französische.

Boutron und Boudet (1) haben Untersuchungen mitgetheilt über die in den Wassern, welche zu *Paris* in Gebrauch kommen, suspendirt und gelöst enthaltenen Substanzen, über die Verstopfungen der Leitungsröhren, über die Nachtheile, welche jene Beimischungen im Wasser für die Gesundheit und bei technischen Operationen haben können. Die Abhandlung enthält Nichts, was ein ausführlicheres Eingehen auf dieselbe veranlassen könnte.

Bouquet (2) untersuchte die Mineralquellen von *Vichy*, *Cusset*, *Vaisse*, *Hauterive*, *Saint-Yorre*, *Médague*, *Châteldon*, *Brugheas* und *Seuillet*. Das aus den Quellen von Vichy sich entwickelnde Gas enthält nach seinen Versuchen weder Sauerstoff noch Stickstoff und meistens nur Kohlensäure, und wenn Schwefelwasserstoff (wie es bei einigen Quellen der Fall ist) auftritt, so beträgt es weniger als $\frac{1}{10000}$ des ganzen Gases. Die folgenden Tabellen enthalten die Mengen freier Kohlensäure und Salze in Grammen, welche Bouquet nach seinen Analysen für 1 Liter Wasser berechnet :

	Vichy									
	Grande-Grille	Puits Chomel	Puits Carré	Lucas	Hôpital	Célestins	Nouvelle Source des Célestins	Puits Brosson	Puits de l'Enclos des Célestins	Vaisse
Freie Kohlensäure .	0,908	0,768	0,876	1,751	1,067	1,049	1,299	1,555	1,750	1,968
2f. kohlens. Natron .	4,883	5,091	4,893	5,004	5,029	5,103	4,101	4,857	4,910	3,537
„ „ Kali . .	0,352	0,371	0,378	0,282	0,440	0,315	0,231	0,292	0,527	0,222
„ „ Magnesia .	0,303	0,338	0,335	0,275	0,200	0,328	0,554	0,213	0,238	0,382
„ „ Strontian .	0,003	0,003	0,003	0,405	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
„ „ Kalk . .	0,434	0,427	0,421	0,545	0,570	6,462	0,699	0,614	0,710	0,681
„ „ Eisenoxydul	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,044	0,004	0,028	0,004
„ „ Manganoxydul	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Schwefels. Natron .	0,291	0,291	0,291	0,291	0,291	0,291	0,314	0,314	0,314	0,243
Phosphors. Natron .	0,130	0,070	0,028	0,070	0,046	0,091	Spur	0,140	0,081	0,162
Arsens. Natron . .	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,003	0,002
Bors. Natron . . .	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Chlornatrium . . .	0,534	0,534	0,534	0,518	0,518	0,534	0,550	0,550	0,534	0,508
Kieselerde	0,070	0,070	0,068	0,050	0,050	0,060	0,065	0,055	0,065	0,041
Organische Substanz	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Summe dieser Bestandth.	7,914	7,959	7,833	8,797	8,222	8,244	7,865	8,601	9,165	7,755
Abdampfrückstand .	5,208	5,248	5,160	5,204	5,264	5,320	4,808	5,280	5,456	4,408

(1) J. pharm. [3] XXV, 401 ; XXVI, 16. 104. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLII, 278; im Ausz. J. pharm. [3] XXVII, 104. 198; Arch. Pharm. [2] LXXXII, 309; LXXXIII, 37. Angabe der allgemeineren Resultate Compt. rend. XXXIX, 326; Instit. 1854, 289. Bericht von Senarmont Compt. rend. XXXIX, 961.

			Cusset					Châteldon		
	Hauterive	Saint-Yorre	Puits de Mesdames	Puits de l'Abattoir	Puits de Sainte-Marie	Puits Elisabeth	Médague	Puits carré	Puits rond	Brugheas
Freie Kohlensäure .	2,183	1,333	1,908	1,405	1,642	1,770	1,336	2,429	2,308	0,108
2f. kohlens. Natron .	4,687	4,881	4,016	5,130	4,733	4,837	1,290	0,232	0,629	0,811
„ „ Kali . .	0,189	0,233	0,189	0,274	0,262	0,253	0,290	0,048	0,092	0,056
„ „ Magnesia .	0,501	0,479	0,425	0,532	0,463	0,460	0,942	0,247	0,367	0,150
„ „ Strontian .	0,003	0,005	0,003	0,005	0,003	0,003	?	?	?	?
„ „ Kalk . .	0,432	0,514	0,604	0,725	0,692	0,707	1,918	0,912	1,427	0,226
„ „ Eisenoxydul	0,017	0,010	0,026	0,040	0,053	0,022	0,013	0,026	0,037	0,024
„ „ Manganoxydul	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	?	?	?	?
Schwefels. Natron .	0,291	0,271	0,250	0,291	0,340	0,340	0,248	0,035	0,035	0,025
Phosphors. Natron .	0,046	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	0,281	0,117	0,046
Arsens. Natron . .	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	Spur	Spur	?
Bors. Natron . . .	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	?	?	?	?
Chlornatrium . . .	0,534	0,518	0,355	0,534	0,453	0,468	1,116	0,008	0,016	0,122
Kieselerde	0,071	0,052	0,032	0,032	0,025	0,034	0,063	0,062	0,100	0,036
Organische Substanz	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Summe dieser Bestandth.	8,956	8,298	7,811	8,971	8,669	8,897	7,218	4,280	5,128	1,604
Abdampfrückstand .	4,960	5,120	4,420	5,480	5,092	5,160	4,400	1,315	1,992	1,104

In 1 Liter des Wassers der Quelle von Seuillet wurden gefunden (der Abdampfrückstand von 1 Liter betrug 0,330 Grm.) :

CO_2	SO_3	ClH	SiO_3	FeO	CaO	MgO	Alkalien	Summe
0,481	0,031	0,023	0,015	Spur	0,102	0,054	0,042	0,748 Grm.

Bouquet untersuchte ferner die Kalksinter und ähnliche Absätze aus verschiedenen Quellen zu Vichy :

	Sinter d. Grande-Grille	Sinter d. Puits carré	Sinter d. Source Lucas	Sinter d. Rocher des Célestins	Alter Absatz d. Puits carré	Neuer Absatz d. Puits carré	Absatz d. Source de l'Hôpital	Schlamm d. Puits carré	Absatz d. Source Lucas	Absatz d. Puits de Sainte-Marie
Kohlens. Kalk . .	80,17	89,46	80,88	91,03	87,04	86,84	85,78	83,18	87,37	86,07
„ Magnesia	6,85	5,90	6,02	6,30	6,03	7,34	7,64	8,26	7,43	5,95
„ Strontian	0,40	0,36	0,28	0,22	1,02	1,08	0,88	1,24	1,10	unbest.
„ Manganoxydul	0,29	0,16	0,38	0,44	0,35	0,32	0,19	0,39	0,16	Spur
Schwefels. Kalk .	—	—	—	—	0,61	0,47	0,84	0,20	0,17	—
Kupferoxyd . . .	—	—	—	—	—	—	—	Spur	Spur	—
Phosphorsäure . .	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Arsensäure . . .	1,10	Spur	0,02	Spur	1,16	0,24	0,34	Spur	Spur	0,32
Eisenoxyd . . .	1.84	1,28	1,30	0,98	1,50	0,80	0,70	0,84	0,20	2,90
Thonerde	0,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Thon	3,72	1,00	8,50	0,60	—	—	—	1,44	—	—
Amorphe Kieselerde	1,10	—	1,36	—	1,00	0,26	0,30	0,26	0,70	1,00
Wasser u. organ. Subst.	3,03	1,44	0,46	0,01	0,97	1,69	2,35	3,49	2,55	3,46
Summe	98,80	99,60	99,20	99,58	99,68	99,04	99,02	99,30	99,68	99,70

und folgende Ocker der oben aufgeführten Quellen :

Brunnen-, Quell- und Flufswasser.
Französische.

	Enclos des Célestins	Puits de Mesdames	Puits de S. Marie	Quelle von Châteldon
Kohlens. Kalk	10,85	13,20	13,21	11,78
„ Magnesia . . .	6,03	5,65	5,78	4,13
„ Manganoxydul . .	Spur	—	—	—
Arsensäure	6,96	5,10	8,40	0,28
Phosphorsäure	Spur	Spur	Spur	1,90
Eisenoxyd	47,40	37,20	42,80	34,40
Sand und Thon	—	24,30	—	—
Quarz und Glimmer . . .	2,06	—	4,20	—
Amorphe Kieselerde . . .	1,04	1,70	3,90	16,20
Wasser und organ. Subst. .	25,72	13,01	21,21	31,09
Summe . . .	100,06	100,16	99,50	99,78

Bezüglich anderer Einzelnheiten dieser Untersuchungen und namentlich der Resultate hinsichtlich der Einwirkung der Luft auf diese Mineralwasser, der Eintheilung derselben, ihrer Entstehung (vgl. auch bei chem. Geologie) und der Menge der durch sie ausgeführten Mineralbestandtheile müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Nach Thénard (1) enthält das Wasser der Magdalenenquelle des *Mont-Dore* in 1 Liter 0,45 Milligramm Arsen. Bei einer späteren Untersuchung (2) fand er in 1 Liter dieses Wassers 0,53 bis 0,55 Milligramm Arsen; für das Wasser von *Saint-Nectaire* in 1 Liter von verschiedenen Quellen 0,6 bis 0,8, in dem Wasser von *Royat* 0,35, in dem Wasser von *Bourboule* 8,5 Milligramm Arsen für 1 Liter Wasser. — O. Henry (3) hat die Ansicht vertheidigt, in dem Mineralwasser von *Enghien* sei der Schwefelwasserstoff theils frei, theils an Kalk gebunden enthalten.

Niederländische.

Eine sehr grofse Anzahl Brunnenwasser und einige Flufswasser der Niederlande untersuchte van Ankum (4) auf ihren Gehalt an Jod. — Gunning (5) untersuchte einige Flufswasser und mehrere Brunnenwasser der Niederlande; die folgende Tabelle giebt den Gehalt von 1000 Th.

(1) Compt. rend. XXXVIII, 986 (vgl. auch 1093); J. pharm. [3] XXVI, 120; J. chim. méd. [3] X, 385. — (2) Compt. rend. XXXIX, 763; Instit. 1854, 365. 374; Ann. ch. phys. [3] XLII, 484; J. chim. méd. [3] X, 705. — (3) J. pharm. [3] XXV, 105. 168. — (4) In der S. 309 angef. Abhandl. — (5) J. pr. Chem. LXI, 139; Pharm. Centr. 1854, 362.

Wasser an festen Bestandtheilen (von den letzteren sind *a* in die Zusammensetzung des Kesselsteins eingehende, *b* löslich bleibende, *c* mit organischen Säuren verbunden) :

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Niederländische.

		Flufswasser.		Brunnenwasser.			
		Rhein zu Arnheim.	Maafs zu Grave.	Vlissingen.	Leiden.	Herzogenbusch.	Amerongen.
a	Kieselerde . . .	0,0019	0,0022	0,0210	0,0232	0,0022	0,0027
	Eisenoxyd u. Thonerde	0,0014	0,0005	0,0086*	0,0103*	0,0073*	—
	Kohlens. Kalk . .	0,0875	0,0720	0,3986	0,3188	0,4244	0,0244
	Kohlens. Magnesia	0,0029	0,0005	0,0314	0,0056	0,0389	0,0018
b	Chlornatrium . .	0,0183	0,0235	0,6245	0,2174	0,4150	0,0636
	Gyps	0,0199	0,0061	0,2495	0,0832	0,0249	0,0140
	Schwefels. Magnesia	0,0064	0,0072	—	0,1384	0,0599	—
	Schwefels. Kali .	—	—	—	0,0725	—	—
	Schwefels. Natron	—	—	—	0,0567	0,1126	—
	Kiesels. Kali . .	0,0080	0,0090	0,0102	0,0166	0,0196	0,0170
	Kohlens. Kali . .	0,0029	Spur	0,0895	Spur	Spur	—
	Salpeters. Magnesia	—	—	0,1890	—	—	—
	Salpeters. Kali . .	—	—	0,0548	—	—	—
	Chlorkalium . .	—	—	—	—	—	—
c	Magnesia . . .	0,0065†	—	—	—	—	—
	Natron	0,0036	—	0,0095	—	0,0255	—
	Kali	—	0,0059†	0,0480	0,0504†	0,1707	—
	Summe . . .	0,1593	0,1272	1,7346	0,9931	1,3010	0,1285

* Mit Spuren von Phosphorsäure. — † Mit Spuren von Salpetersäure.

		Brunnenwasser.				
		Middelburg.	Haag.	Zwolle	Amersfoort.	Leeuwaarden.
a	Kieselerde	0,0184	0,0046	0,0089	0,0052	0,0839
	Eisenoxyd u. Thonerde .	0,0089*	0,0031*	0,0234*	0,0033*	0,0125*
	Kohlens. Kalk	0,3111	0,2347	0,4340	0,1698	0,5114
	Kohlens. Magnesia . . .	0,0212	0,0038	0,0184	0,0269	0,2311
b	Chlornatrium	0,1326	0,2080	0,3422	0,5155	0,9269
	Gyps	0,0122	0,0930	0,1057	0,1610	—
	Schwefels. Magnesia . .	0,0142	—	0,0420	0,0210	0,0349
	Schwefels. Kali	—	—	—	—	—
	Schwefels. Natron . . .	0,0363	—	—	—	0,5779
	Kiesels. Kali	0,0256	0,0312	0,0090	0,0230	0,0562
	Kohlens. Kali	0,0690	0,0220	0,0432	Spur	0,1402
	Salpeters. Magnesia . .	—	0,0090	0,0590	0,0165	—
	Salpeters. Kali	0,0070	—	0,1587	—	—
	Chlorkalium	—	—	—	0,0373	—
c	Magnesia	—	0,0146	—	0,0100	—
	Natron	0,0135	0,0290	0,0162	—	—
	Kali	0,0317	0,0225	—	0,2085	0,0264
	Summe . . .	0,7017	0,6755	0,2607	1,1980	2,6014

* Mit Spuren von Phosphorsäure.

Brunnen-, Quell- und Flusswasser. Englische.

A. W. Hofmann (1) untersuchte die Zusammensetzung der Mineralwasser zu *Harrogate*; die folgenden Tabellen geben für 1 Gallone (dem von 70000 Grains Wasser erfüllten Raume) den Gehalt an festen Bestandtheilen in Grains, den an Gasen, welche beim Kochen des Wassers im luftleeren Raume entweichen, in engl. Cubikzollen für 15°,5 und 30 engl. Zoll Barometerstand. Der Gehalt an Schwefelwasserstoff in den Schwefelwassern scheint veränderlich zu sein.

Schwefelwasser:

	Old Sulphur Well	Montpellier Strong Sulphur Well	Montpellier Mild Sulphur Well	Hospital Strong Sulphur Spring	Hospital Mild Sulphur Spring	Starbeck Sulphur Spa
Temperatur	9°	8°	6°	5°,5	7°	9°
Spec. Gewicht	1,01113	1,01045	1,00314	1,00515	1,0026	1,0018
Schwefels. Kalk	0,182	0,594	12,104	51,660	1,215	0,870
Kohlens. Kalk	12,365	24,182	20,457	25,560	19,794	6,960
Fluorcalcium	Spur	Spur	Spur	Spur	—	Spur
Chlorcalcium	81,735	61,910	—	—	—	—
Chlormagnesium	55,693	54,667	17,140	11,595	0,336	—
Kohlens. Magnesia	—	—	3,251	5,797	10,310	5,390
Chlorkalium	64,701	5,750	3,975	10,751	24,970	—
Kohlens. Kali	—	—	—	—	—	12,207
Chlornatrium	866,180	803,093	232,413	369,014	220,630	121,798
Bromnatrium	Spur	—	Spur	Spur	Spur	Spur
Jodnatrium	Spur	—	Spur	Spur	Spur	Spur
Schwefelnatrium	15,479	14,414	3,398	7,155	0,301	1,711
Kohlens. Natron	—	—	—	—	—	5,133
Ammoniak	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Kohlens. Eisenoxydul	Spur	Spur	Spur	1,060	Spur	Spur
Kohlens. Manganoxydul	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Kieselerde	0,246	1,840	0,165	0,535	1,49	1,753
Organische Substanz	Spur	Spur	Spur	1,327	Spur	1,740
Summe dieser Bestandtheile	1096,580	966,456	292,903	437,966	279,046	157,562
Kohlensäure	22,03	14,01	14,28	9,54	10,20	9,26
Kohlenwasserstoff C_2H_4	5,84	0,58	0,90	0,15	5,28	5,15
Schwefelwasserstoff	5,31	—	—	0,54	—	Spur
Sauerstoff	—	0,48	—	—	1,81	—
Stickstoff	2,91	4,82	7,67	19,78	5,87	4,21
Summe dieser Gase	36,09	19,84	22,85	30,01	23,16	18,62

(1) Pharm. J. Trans. XIV, 74. 118; Chem. Soc. Qu. J. VII, 161; Ann. Ch. Pharm. XCIII, 286; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 221; Pharm. Centr. 1855, 183.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Englische.

Für das Gas, welches in Blasen aus dem Wasser aufsteigt (*A* aus dem Wasser des Old Sulphur Well, *B* aus dem Wasser des Hospital Strong Sulphur Spring), wurde die procentische Zusammensetzung (nach Volumen) gefunden :

	CO_2	C_2H_4	SH	O	N
A	3,28	40,00	Spur	—	56,72
B	0,09	—	Spur	—	99,91

Stahlwasser :

	Montpellier Saline Chalybeate Water	Cheltenham Saline Chalybeate Water	Tewitt's Well	St. John's Well
Temperatur . . .	8°	4°,8	8°	8°
Spec. Gewicht . . .	1,0094	1,008	1,00011	1,00017
Schwefels. Kalk . .	—	—	0,697	0,307
Kohlens. Kalk . . .	—	7,604	1,435	2,264
Fluorcalcium . . .	—	Spur	—	?
Chlorcalcium . . .	159,278	51,629	—	—
Chlormagnesium . .	35,635	34,027	—	—
Kohlens. Magnesia . .	41,796	—	2,667	3,039
Chlorkalium . . .	11,383	27,410	1,323	—
Kohlens. Kali . . .	—	—	1,057	0,991
Chlornatrium . . .	656,838	158,840	0,280	1,543
Bromnatrium . . .	Spur	Spur	Spur	?
Jodnatrium . . .	Spur	Spur	Spur	?
Kohlens. Natron . .	—	—	—	1,338
Ammoniak . . .	Spur	Spur	Spur	Spur
Kohlens. Eisenoxydul .	2,790	4,627	1,358	0,609
Kohlens. Manganoxydul .	Spur	Spur	Spur	?
Kieselerde . . .	0,947	1,450	1,041	Spur
Organische Substanz .	Spur	0,282	0,663	Spur
Summe dieser Bestandtheile	908,667	285,869	11,021	10,091
Kohlensäure . . .	24,17	19,50	11,85	14,95
Kohlenwasserstoff C_2H_4 .	2,40	5,00	—	0,15
Sauerstoff . . .	0,51	} 1,02	0,40	0,67
Stickstoff . . .	6,48		5,53	6,35
Summe dieser Gase . .	33,56	25,52	17,98	22,12

Schwedische und Norwegische.

Eine Salzquelle bei *Torpa* (District Flundre in der Provinz Elfsborg) ist nach der Mittheilung A. Erdmann's (1) von E. W. Olbers und L. Svangren mit den unter *A*

(1) Aus Oefvers. af Akad. Förhandl. 1854, Nr. 3, 81 in J. pr. Chem. LXIII, 314.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Schwedische und Norwegische.

angegebenen Resultaten analysirt worden (das spec. Gew. des Wassers wurde zu verschiedenen Zeiten wechselnd gefunden). Olbers (1) theilte später auch die Untersuchung einer zweiten im District *Torpe*, Kirchspiel Hjertum, Bohnslän, befindlichen Salzquelle (*B*) mit. — A. u. H. Strecker (2) analysirten das Schwefelwasser von *Sandefjord* (*C*), und auch das Meerwasser des benachbarten Fjords (*D*), als aus welchem sie ersteres Schwefelwasser durch Einwirkung einer organischen Substanz, welche kohlens. Kalk enthält, entstehend betrachten (3). In den folgenden Tabellen ist der Gehalt an Bestandtheilen für 1000 Theile Wasser angegeben; bei *C* ist unter der freien Kohlensäure auch die zur Bildung zweifach-kohlens. Salze nöthige mit einbegriffen.

	A	*B*
Temperatur	11°	10°
Spec. Gewicht	1,0084	1,008
Jodnatrium	1,8058	0,4873
Chlornatrium	8,3605	8,3350
Chlormagnesium	0,3090	0,4487
2f. kohlens. Magnesia	1,2772	0,7780
„ „ Kalk	0,1391	0,3063
„ „ Eisenoxydul	0,0186	—
Phosphors. Eisenoxyd	0,0186	Spur
Kieselerde	0,0290	0,0339
Summe d. festen Bestandth.	11,9441	10,3392
Freie Kohlensäure	0,1962	?

	C	*D*
Temperatur	10°,3	—
Spec. Gewicht	1,0155	1,0114
Chlornatrium	16,8877	10,9115
Chlormagnesium	2,2149	1,4934
Brommagnesium	0,0639	0,0338
Schwefels. Kali	0,5282	0,3908
„ Kalk	0,5821	0,6449
„ Magnesia	—	0,4812
Kohlens. Magnesia	0,6814	—
„ Kalk	0,5446	—
„ Eisenoxydul	0,0466	0,0194
„ Manganoxydul	0,0080	—
Thonerde	0,0068	0,0033
Kieselerde	0,0274	0,0134
Organische Substanz	0,2271	—
Summe dies. Bestandth.	21,8187	13,9917
Freie Kohlensäure	0,6337	—
Schwefelwasserstoff	0,0176	—

(1) Aus Oefvers. af Akad. Förhandl. 1854, Nr. 7, 219 in J. pr. Chem. LXIV, 248. — (2) Das chem. Labor. d. Univ. Christiania (1854), S. 67; Ann. Ch. Pharm. XCV, 177. — (3) Es findet sich am Ende des Fjords ein mit organischen Stoffen gemengter Schlamm, *Gytje* genannt, in welchem gefunden wurden (nach dem Trocknen bei 100°) 16,29 pC. in Wasser und in Salzsäure Lösliches (1,39 Kieselerde, 1,31 Kalk, 4,15 Eisenoxyd, 1,25 Thonerde, 1,18 Magnesia, 4,18 Chlornatrium, 0,78 Kali, 2,05 Schwefelsäure), 9,92 pC. organische Substanz und Wasser (mit 3,99 Kohlenstoff, 0,61 Wasserstoff, 0,46 Stickstoff, 4,86 Sauerstoff) und 73,80 Unlösliches (Sand und zersetzter Thon).

M. Say untersuchte (*A*) das Wasser des Hildegarde-Brunnens zu *Ofen* (1) und (*B*) das Mineralwasser zu *Lippa* (2). Nuricsany und Spängler (3) untersuchten das Mineralwasser (*C*) von *Roggendorff* im Banat (4). Folgende Zusammenstellung giebt den Gehalt an Bestandtheilen in 1000 Gewichtstheilen Wasser : Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Ungarische.

	A	B	C
Temperatur	9°	10°	?
Spec. Gewicht	1,0143	1,0011	1,0137
Schwefels. Kali	0,091	0,0187	0,545
" Natron	8,143	—	5,742
" Kalk	0,708	—	1,214
" Magnesia	4,616	—	4,152
2fach kohlens. Kalk	0,235	0,7187	—
" " Magnesia	0,189	0,2063	0,880
" " Eisenoxydul	—	0,0859	0,024
" " Manganoxydul	—	Spur	—
" " Natron	—	0,1792	—
Chlorkalium	—	0,0024	—
Chlornatrium	1,054	0,0230	0,140
Eisenoxyd	Spur	—	—
Thonerde	0,047	0,0157	0,019
Kieselerde	0,025	0,0755	0,030
Phosphorsäure	Spur	Spur	Spur
Organische Substanz	Spur	Spur	Spur
Summe dieser Bestandtheile	15,108	1,3254	12,746
Freie Kohlensäure	0,061	0,8621	1,061

Kersting (5) untersuchte (*A*) eine Schwefelquelle von *Schöneck* bei *Segewold* an der Aa in Liefland; C. Schmidt (6) die erbohrte Soole (*B*) von *Staraja-Russa* (er analysirte auch die Mutterlauge, den Dornstein und den sich absetzenden Schlamm). Die folgende Tabelle giebt den Gehalt an Bestandtheilen in 1000 Theilen Wasser; unter der freien Kohlensäure ist auch die zur Bildung zweifach-kohlens. Salze nöthige einbegriffen. Russische.

(1) Wien. Acad. Ber. XIII, 298; Pharm. Centr. 1854, 923. — (2) Wien. Acad. Ber. XIII, 457; Pharm. Centr. 1854, 923. — (3) Wien. Acad. Ber. XIV, 121; Pharm. Centr. 1855, 78. — (4) Eine frühere Analyse dieses Mineralwassers vgl. im Jahresber. f. 1853, 712. — 5) Ann. Ch. Pharm. XC, 158; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 125; Pharm. Centr. 1854, 589. — (6) Archiv f. d. Naturkunde Liv-, Esth- u. Kurlands [1] I, 293. Bezüglich A. Göbel's Untersuchung über den Meeresschlamm an den Küsten der Insel Oesel müssen wir auf die Abhandlung (in derselben Zeitschrift, I, 113) verweisen.

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Russische.

	A	B
Temperatur	6°,5	13°
Spec. Gew.	1,00013	1,01547
Chlornatrium	—	13,6370
Chlorkalium	—	0,1280
Chlorcalcium	0,0023	2,2010
Chlormagnesium	—	1,7490
Brommagnesium	—	0,0264
Schwefels. Kali	0,0153	—
„ Natron	0,0277	—
„ Ammoniak	0,0027	—
„ Kalk	0,0846	1,9990
Kohlens. Kalk	0,2605	0,0801
„ Magnesia	0,0740	0,0101
„ Eisenoxydul	0,0077	0,0052
„ Manganoxydul	—	Spur
Thonerde	0,0017	Spur
Kieselerde	0,0181	0,0011
Phosphorsäure	—	Spur
Organische Substanz	0,0139	Spur
Summe dieser Bestandtheile	0,5085	19,857
Freie Kohlensäure	0,1490	0,238
Schwefelwasserstoff	0,0056	—

Nordamerikanische.

L. D. Gale (1) fand in 100 Theilen Wasser *A* des *grofsen Salzsees* in den Rocky Mountains, *B* der warmen und *C* der heifsen Quelle von *Salt Lake City* :

	A	B	C
Spec. Gew.	1,170	1,082	1,013
Chlornatrium	20,196	0,816600	0,8052
Chlormagnesium	0,252	—	0,0288
Chlorcalcium	Spur	0,005700	0,1096
Kohlens. Kalk	—	0,075000	0,0180
„ Magnesia	—	0,022770	—
Schwefels. Natron	1,834	0,064835	—
„ Kalk	—	—	0,0806
Kieselerde	—	—	0,0180
Schwefelwasserstoff in Verbindung	—	0,000728	—
Schwefelwasserstoff frei	—	0,037454	—
Summe dieser Bestandtheile	22,282	1,023087	1,0602

(1) Sill. Am. J. [2] XVII, 129; J. pr. Chem. LXI, 254.

Technische Chemie.

Mittheilungen über das Verschmelzen silber- und kupferarmer und zugleich zinkreicher kiesiger Erze auf Rohstein machte Plattner (1). Metalle und Legirungen. Silber.

Plattner (2) veröffentlichte ferner Untersuchungen über die Ursache des Verlustes, welcher auf manchen Hütten bei dem Augustin'schen Verfahren der Entsilberung eintritt. Er findet, dafs dieses namentlich bei bleihaltigen Erzen der Fall ist, überhaupt aber bei Gegenwart von Metallen, deren Schwefelverbindungen beim Todtrösten nicht vollständig zu Oxyden werden, sondern schwefels. Salze hinterlassen, welche mit Kochsalz Chlormetalle bilden; bei dem Rösten mit Kochsalz findet dann mit der Verflüchtigung anderer Chlormetalle auch die von Chlorsilber statt. — Montefiore-Levy (3) hat die Entsilberung des Bleis mittelst Zink nach Parkes' Verfahren (4), wie er dieselbe in Wales gesehen, beschrieben.

(1) Berg- u. hüttenm. Zeitung 1854, Nr. 11; Polytechn. Centralbl. 1854, 1130; Pharm. Centr. 1854, 778; Chem. Gas. 1855, 14. — (2) Berg- und hüttenm. Zeitung 1854, Nr. 16; Dingl. pol. J. CXXXIII, 32; Pharm. Centr. 1854, 888; J. pr. Chem. LXII, 499; Chem. Gaz. 1855, 53. — (3) Aus den Ann. des travaux publics de Belgique in J. pr. Chem. LXII, 257; Dingl. pol. J. CXXXIV, 41. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1852, 764 f.; f. 1853, 728.

Silber. Patera (1) fand zur Ausbringung des Silbers aus den reichen Joachimsthaler Erzen es, auch nach im Grofsen angestellten Versuchen, vortheilhaft, das Silber durch Erhitzen der Erze in einer Atmosphäre von Wasserdampf, wie Cumenge (2) vorgeschlagen, zu reduciren, in einer Mischung von mäfsig verdünnter Schwefelsäure und Salpeter zu lösen, mittelst Kochsalz auszufällen, und das Chlorsilber mittelst eines einfachen galvanischen Apparats zu reduciren.

Becquerel d. ä. (3) hat kurze Mittheilungen gemacht über den Inhalt eines von ihm vorbereiteten gröfseren Werkes über die electrochemische Behandlung der silber-, blei- und kupferführenden Erze, und namentlich die Ausscheidung des Silbers aus denselben. Ausführlichere Beschreibungen des Verfahrens, wie er allen zur electrochemischen Ausscheidung dieser Metalle erforderlichen Bedingungen genügt, sind noch nicht bekannt geworden.

Eisen. In einer Abhandlung über den Einflufs des Schwefels und des Phosphors auf die Eigenschaften des Eisens sucht Janoyer (4) zu zeigen, dafs der Schwefelgehalt des Eisens und die dadurch verursachte Rothbrüchigkeit des letzteren vermindert werde dadurch, dafs man dem Eisen durch passende Zusätze einen (nicht allzu grofsen) Phosphorgehalt mittheile; der Phosphorgehalt wirke, indem er in dem Gufseisen an die Stelle des Kohlenstoffs trete und letzteren mit dem Schwefel Schwefelkohlenstoff bilden lasse. G. A. Whipple (5) beschrieb ein Verfahren, Stabeisen unmittelbar aus den Erzen zu erzeugen; Leachman (6) ein Verfahren, Eisen beim Puddeln durch Zusatz einer Mischung von gebranntem Thon, Kochsalz und Braunstein zäher zu

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, 1854, Nr. 3, 611. — (2) Jahresber. f. 1852, 759 f. — (3) Compt. rend. XXXVIII, 1095; Arch. ph. nat. XXVI, 270; J. pr. Chem. LXII, 369. — (4) Ann. min. [5] VI, 149. — (5) Aus d. American Polytechnic Journal, Juni 1853, 433 in Dingl. pol. J. CXXXII, 32. — (6) Aus d. Repert. of Patent Inventions, March 1854, 246 in Pharm. Centr. 1854, 448.

machen; Talabot und Stirling (1) ein Verfahren, Cementstahl durch Zusatz verschiedener Metalloxyde beim Umschmelzen zu Gufsstahl von bestimmten Eigenschaften zu machen. Eisen.

Eisenhoh-ofen-Schlacken.

J. F. L. Hausmann (2) hat eine Reihe Resultate von seinen umfassenden Untersuchungen über die Eisenhohofen-Schlacken veröffentlicht. — Er bespricht zuerst eine Reihe krystallisirbarer Schlacken, bezüglich deren wir auf den Bericht über Mineralogie verweisen, wo diese Schlacken bei den Mineralien, mit welchen sie wahrscheinlich übereinkommen, besprochen sind. — Er handelt dann ausführlich über die blaue Färbung der Eisenhohofen-Schlacken (3). Die gewöhnlichste Art der blauen Schlacken zeigt die blaue Farbe nur bei auffallendem Lichte, bei durchfallendem Lichte aber die Complementärfarbe; das Pulver derselben ist weifs oder lichtgrau. Diese Art blauer Schlacken fällt besonders häufig bei Hohöfen, die mit Holzkohlen betrieben werden. Hausmann tritt unter den verschiedenen Ansichten über die Ursache der Färbung der von Fournet ausgesprochenen bei, dafs dieselbe nicht auf einem besonderen färbenden Bestandtheil, sondern auf einem gewissen Aggregatzustand beruht; die Färbung zeigt sich, wenn die Schlacke nicht im höchsten Grade glasartig, sondern in einem gewissen Grade opak ist, und wenn die Abkühlung der Schlacke weder sehr rasch noch sehr langsam erfolgte. Anderer Art sind gewisse blaue Schlacken von Eisenhohöfen, die mit Coaks betrieben werden; die durch längeres Verweilen in der Nähe von glühenden Coaks allmälig entglasten blauen Schlacken zeigen auch noch gepulvert die blaue Farbe, und ihre Färbung scheint, wie bei dem Ultramarin, mit einem Schwefelgehalt zusammen zu hängen. W. Knop fand in einer solchen (mit Wasser fein zerrieben nach

(1) Aus d. Repert. of Patent Inventions, April 1854, 363 in Dingl. pol. J. CXXXII, 201; J. pr. Chem. LXII, 501. — (2) In der S. 9 angef. Abhandl. — (3) Auch Nachr. v. d. Univ. u. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 1854, Nr. 4, 57; Pharm. Centr. 1854, 193; Instit. 1854, 272.

Eisenhoh-ofen-Schlacken.

Schwefelwasserstoff riechenden) Schlacke von der Königshütte in Schlesien :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	Fe	Mn	S	MgO	KO	NaO	Summe
43,25	10,00	45,00	0,35	0,20	0,50	Spur	Spur	?	99,30

Die letztere Art blauer Schlacken kommt auch, doch sehr selten, krystallisirt vor. — Weiter bespricht Hausmann den Aggregatzustand der Eisenhohofen-Schlacken, die verschiedenen Arten krystallisirter Schlacken, die porcellan- und steinartigen, die glasartigen, die porphyrartigen, die variolitartigen, die blasigen und schaumigen, die fadigen und haarförmigen und die (nach Holzkohle) pseudomorphischen Schlacken. — Hinsichtlich des Verhältnisses des spec. Gewichtes und der Härte zum Aggregatzustand findet Hausmann, dafs bei den Eisenhohofen-Schlacken die Dichtigkeit um so mehr zunimmt, je rascher die Abkühlung von Statten geht, und in demselben Grade sich vermindert, in welchem diese langsamer erfolgt; umgekehrt verhält es sich bezüglich der Härte, indem die langsamer abgekühlten, steinartigen oder krystallinischen Schlacken etwas härter sind, als die durch raschere Abkühlung in den glasartigen Aggregatzustand versetzten. Bei Vergleichung der Beziehungen der Härte und des spec. Gewichts zum Aggregatzustand bei anderen Substanzen findet Hausmann, dafs hier kein allgemeines Gesetz obzuwalten scheint, sondern diese Beziehungen sich bei verschiedenartigen Körpern und Klassen von Körpern abweichend zeigen.

H. Krämer (1) untersuchte mehrere Schlacken, welche sich in der Gegend der oberen Sieg noch von der Zeit her vorfanden, wo dort das Eisen mittelst s. g. Hand- oder Trethütten aus den Erzen gewonnen wurde. Er fand für Schlacke *A* aus der Hardt bei Kirchen, *B* von der Soole oberhalb Kirchen, *C* von Hüttenhof unterhalb Kirchen:

(1) Arch. Pharm. [2] LXXIX, 269; Pharm. Centr. 1854, 775.

Eisenhohofen-Schlacken.

Spec. Gew.	A 3,243	B 3,89	C 3,102
Kieselerde	29,65	30,65	28,70
Eisenoxydul	63,23	64,30	59,12
Manganoxydul	3,72	3,23	9,40
Thonerde	2,35	1,05	1,35
Kalk	0,34	0,23	0,75
Kohle	0,10	0,15	0,10
Schwefelsäure an Kalk gebunden, Magnesia, Kali u. Verlust .	0,61	0,39	0,58
Summe . .	100,00	100,00	100,00

In dem s. g. Hüttenschwamm, welcher sich auf der Steeger Hütte bei Kirchen beim Verschmelzen von Blende führendem Spatheisenstein in dem Ofen abgesetzt hatte, fand Krämer (1) 1,57 pC. in Salpetersäure unlöslichen kohlehaltigen Rückstand, 8,43 Bleioxyd und 89,14 Zinkoxyd.

Kupfergewinnung.

A. Stromeyer (2) hat die auf Kaafjords Kupferwerk (in Norwegen) 1849 erhaltenen Schmelzproducte untersucht. Der dort übliche Procefs besteht aus folgenden Operationen. *1*) Da das Erz viel Kalk und Magnesia, aber wenig Schwefelkies enthält, so wird nur ein geringer Theil (1849 etwa 8 pC.), der reicher an Schwefelkies ist, in Haufen geröstet. *2*) Das geröstete und das rohe Erz wird zugleich mit den Schlacken von *4*) und *5*) im Flammenofen geschmolzen, wobei man Stein und Schlacke erhält; letztere wird sortirt und der steinhaltige Theil beim nächsten Erzschmelzen zugesetzt. *3*) Der Stein wird in Stadeln geröstet. *4*) Der geröstete Stein wird mit Schlacken von *6*) und *7*) und reichem Erz (Buntkupfererz) im Flammenofen geschmolzen; der dabei fallende Stein wird in Kaafjord als Weifsmetall bezeichnet; die Schlacke kommt zum Erzschmelzen. *5*) Das Weifsmetall wird im Flammenofen bei schwacher Hitze geröstet, bis es halbgeschmolzen niedergesunken ist, und dann bei stärkerer Hitze vollständig geschmolzen; die Hälfte des

(1) Arch. Pharm. [2] LXXIX, 273; Pharm. Centr. 1854, 775. — (2) Aus Nyt Magaz. for Naturvidenskaberne VII, 70 in J. pr. Chem. LXI, 36; Pharm. Centr. 1854, 81.

Kupfergewinnung.

Products besteht aus metallischem Kupfer (Blasenkupfer) und die andere Hälfte aus Schwefelkupfer (Purpurmetall); die Schlacke kommt zum Erzschmelzen. *6*) Das wie das Weifsmetall behandelte Purpurmetall giebt Schwarzkupfer; das Blasenkupfer wird unter Zusatz von etwas Purpurmetall umgeschmolzen und liefert ebenfalls Schwarzkupfer; die Schlacken von beiden Operationen kommen zum Schmelzen des Weifsmetalls *4*). *7*) Das Schwarzkupfer wird im Flammenofen hammergaar gemacht.

Die Analysen ergaben :

Rohes Erz		Geröstetes Erz		Der Stein			Erz-Schlacke (1)	Krystall-Schlacke (2)
CaO, CO_2	23,10	Quarz	15,50	Cu	27,33	SiO_2	56,20	52,00
MgO,CO_2	6,80	CuO	6,00	Fe	39,38	Cu_2O	0,40	0,40
FeO, CO_2	0,35	FeS	12,80	Ni }	0,59	Al_2O_3	4,00	8,90
Malachit	1,08	SO_3	9,60	Co }		Fe_2O_3	—	17,64
S	16,69	Fe_2O_3	19,83	S	32,80	FeO	20,00	—
Fe	15,58	CaO	18,88		100,00	CaO	14,10	16,22
Cu	7,58	MgO	5,02			MgO	5,10	5,45
Ni u. Co	0,40	CO_2	11,56			NiO }	0,20	—
Quarz	28,04		99,19			CoO }		
	99,12						100,00	100,61

(1) gemischt mit Quarzkörnern.
(2) ohne Quarzkörner.

Gerösteter Stein		Weifsmetall		Schlacke vom Weifsmetall			Purpurmetall	Blasenkupfer
CuO	37,3	Cu . .	72,75	SiO_2 . .	31,10	Cu . .	79,98	96,80
FeS	35,4	Fe . .	6,76	Al_2O_3 .	6,90	Fe . .	0,48	0,09
SO_3	5,0	Ni } .	0,63	CaO . .	3,50	Ni } .	0,50	1,61
FeO	21,6	Co }		MgO . .	0,60	Co }		—
NiO }	0,7	Schlacke	0,90	Cu_2O . .	1,67	Schlacke	2,00	0,14
CoO }		S . .	18,96	NiO u. CoO	0,30	S . .	17,04	1,36
	100,0		100,00	FeO . .	56,00		100,00	100,00
					100,07			

Schlacke	*A*	*B*	Schwarzkupfer	Nr. 1	Nr. 2	Schlacke	*C*	*D*	*E*
SiO_2	24,90	22,00	S .	0,11	0,12	SiO_2	36,0	29,65	40,5
FeO	57,00	55,39	Schlacke	0,28	0,02	FeO	7,0	7,70	3,5
Cu_2O	8,99	12,80	Fe .	0,11	0,12	Cu_2O	43,2	50,00	46,4
NiO }	0,40	1,60	Ni .	0,26	0,30	NiO	4,0	4,50	1,8
CoO }			Cu .	99,24	99,44	CoO	0,9	0,35	0,3
CaO	2,80	1,62		100,00	100,00	CaO	2,7	2,10	3,0
MgO	0,35	1,10				MgO	0,8	0,78	0,7
Al_2O_3	3,80	5,20				Al_2O_3	6,0	3,50	2,7
	98,24	99,70					100,6	98,58	98,9

A von Purpurmetall.
B von Blasenkupfer.

C Schwarzkupferschlacke. — D von dem Procefs, wobei das Purpurmetall gröfstentheils oxydirt wurde. — E Raffinirschlacke (vom Hammergaarmachen).

Zur Vergleichung des Flammenofen-Kupferprocesses mit dem in Gebläseöfen theilt Stromeyer nachfolgende Analysen der Schmelzproducte von Gilsaa-Hütte (Merager) mit : Kupfergewinnung.

Geröstetes Erz		Steinschlacke (Erzschlacke)		Stein		Gerösteter Stein		Schwarzkupferschlacke		Schwarzkupfer	
Quarz u.		SiO_3	39,75	S	29,75	Cu_2O	15,97	SiO_3	18,93	S	0,87
Glimmer	28,85	Al_2O_3	6,65	Fe	54,78	ZnO	2,22	Al_2O_3	4,06	Fe	3,97
CuO	3,80	Cu_2O	0,02	Cu	13,53	Fe_2O_3	80,60	ZnO	0,66	Zn	2,00
ZnO	2,00	ZnO	3,65	Zn	1,91	S	0,63	Cu_2O	1,32	Co	0,06
CaO	2,00	CaO	3,00		99,97	Fe	1,07	FeO	70,68	Cu	93,10
MgO	1,00	MgO	2,00			SO_3	0,58	CaO	0,96		100,00
SO_3	5,25	FeO	40,98				101,07	MgO	0,58		
S	10,04										
Fe	16,93		96,05						97,19		
Fe_2O_3	30,84										
	97,71										

Bobierre (1) hat weitere Mittheilungen gemacht zur Bekräftigung seiner früher (2) ausgesprochenen Ansichten über die beste Mischung der Bronze zum Beschlagen von Schiffen. — D. Forbes (3) fand in einer glänzenden weifsen, sehr spröden Kupferzinklegirung (von 8,09 spec. Gewicht) 46,5 pC. Kupfer und 53,5 Zink, der Formel Cu_7Zn_8 nahe entsprechend ; in einer gelben, krystallinisch-brüchigen Legirung (von 7,94 spec. Gew.) 56,9 pC. Kupfer und 43,1 Zink, nahe entsprechend der Formel Cu_4Zn_3; das Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink in einem der letzteren Formel entsprechenden Verhältnifs ergab indefs eine weifse Legirung. — Ueber Soret's s. g. unoxydirbares Gufseisen oder weifses Messing sind Angaben bekannt geworden (4), wonach dasselbe 10 pC. Kupfer und 10 pC. Eisen neben 80 pC. Zink enthalten, wie Zink aussehen, so hart wie Kupfer und Eisen, zäher als Gufseisen sein und an der Luft nicht rosten soll. — Nach Kirchweger (5) wird Kupferlegirungen.

(1) Compt. rend. XXXVIII, 122; Pharm. Centr. 1854, 143. — (2) Jahresber. f. 1852, 770; f. 1853, 724. — (3) Chem. Gaz. 1854, 398; Pharm. Centr. 1855, 28; J. pr. Chem. LXIV, 447. — (4) Aus d. polyt. Notizblatt, 1854, 319 in Pharm. Centr. 1855, 63. — (5) Aus d. Mittheil. des Gewerbevereins f. d. Königr. Hannover, 1854, 201 in Pharm. Centr. 1855, 63.

Kupferlegirungen. weifses Zapfenlagermetall durch Schmelzen von 19 Th. Kupfer, Zusatz von 26 Th. Antimon und 118 Th. engl. Zinn, Ausgiefsen zu dünnen Platten, Schmelzen von 54 Th. dieser Legirung und Zusatz von 59 Th. Zinn bereitet. — Reindel fand, wie Gorup-Besanez (1) mittheilt, in einer zu (Druck-?) Walzen Anwendung findenden Legirung 15,78 pC. Zinn, 5,61 Kupfer, 78,24 Zink.

Zinn: Verzinnen. Roseleur und Boucher (2) verzinnen Metalle durch die Electrolyse der Lösungen von Zinnchlorür und phosphors., pyrophosphors., schwefligs., bors. u. a. Salzen. In einem Bade von pyrophosphors. Natron und Zinnsalz verzinnen sich Eisen, Kupfer, Blei, Antimon schon, wenn sie mit Zink in Berührung eingetaucht werden; zur Verzinnung von Zink sei die Anwendung einer besonderen galvanischen Batterie nothwendig.

Basen; Salze. Wiener Kalk. C. Brunner (3) fand in dem als Polirmittel geschätzten Wiener Kalk 63,46 pC. Kalk, 33,80 Magnesia, 2,55 Thonerde mit Spuren von Eisenoxyd, 0,185 Kohlensäure, Wasser und Verlust. Brunner bildete diese Substanz nach, indem er Dolomit (vom Monte Salvadore bei Lugano) stark glühte, dann mit Wasser löschte und nochmals mehrere Stunden heftig glühte.

Soda. In 100 Th. lufttrockener natürlicher ostindischer Soda fand, wie Gorup-Besanez (4) mittheilt, L. Pfeiffer:

SiO_3 u. Sand	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	CO_2	SO_3	Cl	HO	Summe
34,65	1,08	0,26	0,16	0,80	22,59	2,65	16,00	4,01	0,79	17,59	100,08

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 225. — (2) Aus d. Technologiste, Sept. 1854, 629 in Pharm. Centr. 1854, 843. — (3) Aus d. Mittheil. d. naturf. Gesellsch. in Bern in J. pr. Chem. LXII, 382. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 219; Dingl. pol. J. CXXXII, 397.

Verbesserungen in der Sodafabrikation, welche für Böhringer und G. Klemm (1) in England patentirt wurden, gehen im Wesentlichen darauf hinaus, dafs man das schwefels. Natron und schwefels. Kali durch Glühen mit kohligen Substanzen in Schwefelmetall verwandelt und die erhaltenen Schwefelmetalle dann durch ihre respectiven Bicarbonate zersetzt; der bei dem letzteren Procefs entwickelte Schwefelwasserstoff wird zu Schwefel oder schwefliger Säure umgewandelt, wodurch fast aller Schwefel des ursprünglichen schwefels. Alkalis wieder gewonnen werden soll. — Chisholm (2) nahm ein Patent auf ein Verfahren, ein Gemenge gleicher Theile Torfkohle und Kochsalz bei der Leuchtgasbereitung in den trockenen Reinigungsbehälter zu bringen, in welchem sonst Kalk angewendet wird; das Schwefelammonium des ungereinigten Leuchtgases bilde dann Salmiak und Schwefelnatrium; der erstere soll durch Sublimation getrennt, der Rückstand auf Soda verarbeitet werden. — G. Elliot und W. Russel (3) nahmen ein Patent darauf, bei der Sodafabrikation das Rühren der Masse mit der Hand durch Anwendung von Aufsen zu erhitzender rotirender Cylinder zu ersetzen. — Marsilly (4) hat mit Erfolg angewendete Vorrichtungen beschrieben, die bei der Sodabereitung sich entwickelnden sauren Dämpfe vollständig zu absorbiren. Soda.

Zusammenstellungen der verschiedenen Verfahren, wie Bittersalz (schwefels. Magnesia) (5) und wie Alaun (6) im Grofsen bereitet wird, sind erschienen. Bittersalz. Alaun.

Cousté (7) hat eine umfassende Untersuchung über die Bildung von Kesselstein in Dampfkesseln, die Nachtheile und Verhütung v. Kesselstein.

(1) Aus d. Repert. of Patent Inventions, December 1853, 447 in Dingl. pol. J. CXXXI, 38. — (2) Chem. Gaz. 1854, 39; Pharm. Centr. 1854, 269; J. pr. Chem. LXII, 254. — (3) Aus d. London Journal of Arts, December 1853, 404 in Dingl. pol. J. CXXXI, 441. — (4) Ann. min. [5] VI, 100. — (5) Pharm. J. Trans. XIV, 71. 125. — (6) Pharm. J. Trans. XIII, 621. 674; XIV, 18; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. IV, 111. — (7) Ann. min. [5] V, 69.

Verhütung v. Kesselstein. die Verhütung desselben veröffentlicht. In den mit Seewasser gespeisten Dampfkesseln besteht der Kesselstein nach seinen Untersuchungen hauptsächlich aus schwefels. Kalk, ohne Beimischung von kohlens. Kalk; in den mit süfsem Wasser gespeisten aus kohlens. Kalk und schwefels. Kalk. Ueber 100° nehme die Löslichkeit des schwefels. Kalks in Wasser ab, und bei 140 bis 150° werde er aus seiner Auflösung in Wasser vollständig niedergeschlagen; auch der einfach-kohlens. Kalk werde aus seiner Lösung in Wasser bei 150° vollständig gefällt, und der so entstandene Niederschlag löse sich nach dem Erkalten nicht wieder auf. Cousté, welcher die Anwendung chemisch wirkender Zusätze zum Wasser für unzulänglich zur Verhütung des Kesselsteins hält, erörtert die verschiedenen Methoden ihn zu verhüten: durch stetiges Ablassen des mit schwefels. Kalk gesättigten Wassers und Ersetzen mit solchem, das nicht damit gesättigt ist; durch Speisen der Dampfmaschine mit dem durch Condensation des Dampfes zu gewinnenden salzfreien Wasser; durch Speisen mit Wasser, aus welchem vorher durch Erhitzen auf etwa 150° die den Kesselstein bildenden Salze ausgefällt sind.

Glasbereitung, Töpferei, Mörtel. Glas. Nach Liebig (1) beruht die Wirkung des Braunsteins als Entfärbungsmittels des Glases wahrscheinlich darauf, dafs das Mangan des Braunsteins als Oxydul rothe Färbung hervorbringt, welche sich mit der durch Eisenoxydul hervorgebrachten grünen Färbung gegenseitig auslöscht. Dafs die grüne Färbung durch Eisenoxydul und die rothe durch Manganoxydul complementäre Farben sind, läfst sich leicht durch den Versuch zeigen, dafs bei Mischung in richtig getroffenem Verhältnifs von rother Lösung des schwefels.

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 112; Dingl. pol. J. CXXXII, 376; J. pr. Chem. LXII, 314; Pharm. Centr. 1854, 656; Chem. Gaz. 1854, 300.

Manganoxyduls und grüner Lösung von Eisenchlorür oder Eisenvitriol eine farblose Flüssigkeit erhalten wird. Glas.

Peyrony (1) glaubt, blasenfreie Stücke Glas für optische Zwecke dadurch erhalten zu können, dafs man den mit geschmolzenen Glas gefüllten Tiegel in rasche drehende Bewegung versetze, wo sich alle Luftblasen in der Mitte des Tiegels ansammeln sollen.

In dem lufttrockenen Töpferthon von Affaltern bei Augsburg fand Röthe (2) 4,625 pC. Eisenoxyd, 14,678 Thonerde, unbestimmbare Mengen von Manganoxydul und Kalk, 1,011 Magnesia, Spuren von Alkalien, 33,267 Kieselerde (nach dem Eindampfen des Thons mit Schwefelsäure in Kali löslich), 31,892 Quarzkörner, 13,150 Glühverlust (Summe 98,623). Töpferthon.

Malaguti und Durocher (3) haben Untersuchungen angestellt über den Widerstand des hydraulischen Kalks und der Cemente gegen die Wirkung des Meerwassers. Diese Einwirkung ist nicht immer derselben Art; das Eintreten von Magnesia an die Stelle von Kalk, welcher aufgelöst wird, findet in sehr verschiedenem Grade statt (manchmal tritt einfach Kalk aus), und Kohlensäure wird zugleich aufgenommen; im Allgemeinen besteht der im Meerwasser veränderte Cement aus einer chemischen Verbindung von Thonerde, Kieselerde und Wasser und einem dem Dolomit ähnlichen kohlens. Doppelsalz. Sie finden weiter, dafs der dem Meerwasser am besten widerstehende Cement durch relativ grofsen Gehalt an Eisenoxyd characterisirt sei. — Vicat (4) hebt dagegen hervor, dafs es der Wirkung des Meerwassers sehr gut widerstehende Cemente giebt, welche wenig Eisenoxyd enthalten, und sehr schlecht widerstehende, die reich daran sind. Die Gegenbemerkungen von Mala- Mörtel.

(1) Compt. rend. XXXVIII, 874. — (2) VII. Bericht des naturhist. Vereins in Augsburg, 24. — (3) Compt. rend. XXXIX, 183; Instit. 1854, 258; Pharm. Centr. 1854, 657. — (4) Compt. rend. XXXIX, 412; Instit. 1854, 307.

Mörtel. guti und Durocher (1) haben den Gegenstand unentschieden gelassen.

Wie Gorup-Besanez (2) mittheilt, fand F. Pfaff in einem (nach Ursprung nicht näher bezeichneten) englischen Cement, der durch Salzsäure vollständig aufgeschlossen wurde, 39,46 pC. Kalk, 7,40 Thonerde, 0,41 Magnesia, 1,07 Kali, 0,78 Natron, 11,06 Eisenoxyd, 23,45 Kieselerde, 9,74 Kohlensäure, 1,52 Schwefelsäure, 0,34 Phosphorsäure, 0,48 Schwefel (als lösliches Schwefelcalcium), 2,94 Wasser (Summe 98,65).

Agriculturchemie. Pflanzenentwicklung.

Ueber Pflanzenentwicklung, namentlich die Assimilation des Stickstoffs, vgl. S. 643 ff.

Salm-Horstmar (3) stellte, im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen (4) über Pflanzenernährung, Versuche an über die zur Fruchtbildung des Winter-Waizens und der Sommer-Gerste nothwendigen unorganischen Stoffe. Die Pflanzen wurden in gereinigtem Bachsand, unter Zusatz verschiedener Substanzen, wachsen gelassen. Aus den Versuchsresultaten zieht Salm-Horstmar nachstehende Folgerungen. Das Natron scheint für den Waizen ein nothwendiger Stoff zu sein, und zwar in doppelter Hinsicht, nämlich zur Blüthenbildung und zur Fruchtbildung; der Waizen scheint nur eine geringere Menge basisch-phosphors. Eisenoxyd zu vertragen, als Hafer und Gerste; zu viel Eisen scheint (wie auch beim Hafer) die Halmbildung zu deprimiren, dafür aber die Blattbildung zu vermehren. Die Gerste scheint des Natrons nicht zu bedürfen, weder zur Bildung der Blüthe noch zur Ausbildung der Frucht;

(1) Compt. rend. XXXIX, 625. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 218. — (3) J. pr. Chem. LXI, 148; in Ausz. Pharm. Centr. 1854, 261. — (4) Jahresber. f. 1849, 661; f. 1851, 705; f. 1853, 749.

das Natron scheint nur dienlich zu sein, den Wuchs dieser Pflanze zu kräftigen; die Gerste scheint weder Chlor noch Fluor zu bedürfen; Chlornatrium schien die Anzahl der Blüthen und Früchte zu vermehren, doch nur bei gleichzeitiger Anwesenheit einer anderen Natronquelle im Boden. Pflanzenentwicklung.

Chatin (1) hat die Resultate seiner Versuche über die Einwirkung verschiedener dem Boden zugesetzter Salze auf die Entwicklung von Pflanzen veröffentlicht. Seine Mittheilung enthält fast nur vereinzelte Resultate, die sich nicht auszugsweise wiedergeben lassen. Als allgemeines Ergebnifs glaubt Chatin zu finden, dafs Natronsalze auf die Pflanzenentwicklung eine ungünstige, Kalisalze hingegen eine günstige Wirkung ausüben, während sich diese Salze auf den Thierorganismus umgekehrt verhalten; er giebt sich der Hoffnung hin, die verschiedenartige Einwirkung dieser Salze auf pflanzliche und thierische Organismen könne als ein Anhaltspunkt zur Bestimmung benutzt werden, welchem Naturreich die Gebilde zuzurechnen seien, deren pflanzliche oder thierische Natur noch zweifelhaft ist.

Daubeny (2) machte Mittheilung über die Resultate, welche er bezüglich des Wachsens von Gerste in Gesteinen verschiedenen Alters erhielt, und welche namentlich die Aufnahme von Phosphorsäure durch Pflanzen aus Gesteinen betreffen, in welchen sich nach Daubeny die Phosphorsäure selbst qualitativ nicht nachweisen läfst. Er liefs Gerste in verschiedenen solchen Gesteinen aus der älteren Uebergangsformation (Kalkstein, Sand, Sandstein, Dolomit, Schiefer, Thonschiefer, Glimmerschiefer von verschiedenen Localitäten Englands und Schottlands) wachsen, die zerkleinert und mit so viel reinem Sand gemischt waren, dafs die Pflanze sich in diesem Boden entwickeln konnte; das Gewicht der eingesäeten Gerste und ihr Gehalt an Phosphorsäure war bekannt, und es wurde später die Quantität der Ernte und

(1) Compt. rend. XXXVIII, 269. — (2) Chem. Soc. Qu. J. VII, 289; J. pr. Chem. LXIV, 457.

Pflanzen-entwicklung. die Menge der Phosphorsäure in der letzteren bestimmt. Der Ueberschufs der letzteren Menge Phosphorsäure über den Gehalt der ausgesäeten Gerste an derselben liefs in allen Fällen erkennen, dafs doch Phosphorsäure aus der Felsart von der Pflanze aufgenommen worden war. Bei der Fortsetzung dieser Versuche durch mehrere Jahre zeigte sich bei einigen Gesteinen eine Abnahme in der Menge Phosphorsäure, welche sie der Pflanze abgaben; bei anderen eine reichlichere Abgabe dieser Substanz, wenn die Verwitterung erst bei ihnen weiter vorschritt. Bezüglich der Einzelnheiten der Versuche müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Ueber den Einflufs, welchen das Abblatten der Runkelrübe auf die Entwicklung dieser Pflanze ausübt, hat Alex. Müller (1) Versuche angestellt. Er fand, dafs dadurch der absolute Ernteertrag der Runkelrüben verringert, und dafs die Wurzelbildung durch dasselbe keineswegs befördert wird.

Ueber die Mittel, die auf der Entwicklung von Parasiten beruhenden Krankheiten des Weinstocks und anderer Kulturpflanzen zu verhüten, ist der Pariser Academie ein Bericht von Montagne (2) erstattet worden, wonach keins der vielen vorgeschlagenen Verfahren als sicher wirkend bezeichnet werden darf. Payen (3) betrachtet indessen den Schwefel (als Schwefelblumen auf den Weinstock kurz vor dem Blühen, nach dem Ansetzen der Früchte und kurz vor der Reife fein zertheilt) als ein das Auftreten des Oïdium sicher verhütendes Mittel; wogegen Decaisne (4) den Schwefel in anderer Beziehung auf den Weinstock schädlich einwirken sah. — Als Materialien zur Untersuchung der Krankheit, welche sich in Schottland häufig an den Turnips zeigt, hat Th. Anderson (5) für gesunde

(1) Pharm. Centr. 1854, 311. — (2) Compt. rend. XXXIX, 16. — (3) Compt. rend. XXXIX, 18. — (4) Compt. rend. XXXIX, 19. — (5) Aus d. Journ. of Agric. and Transact. of the Highland Soc. of Scotl. Nr. 42, 118 in Pharm. Centr. 1854, 250.

und für kranke Turnips Bestimmungen des Wassergehalts und Analysen der Aschen, wie auch zugehörige Bodenanalysen mitgetheilt; in chemischer Beziehung ergaben sich keine bestimmten Resultate.

Dünger.

Rozet (1) empfiehlt, um dem Stalldünger alle seine wirksamen Bestandtheile zu erhalten, denselben mit Mergel geschichtet aufzubewahren (2). — Molon (3) empfiehlt ein aus Fischen zu bereitendes Düngemittel (4), welches bereitet werden soll durch Erhitzen der Fische in mittelst Dampf stark geheizten Kesseln, Auspressen des Oels, Trocknen und Pulvern des Rückstandes. — Ein Aufsatz von Bobierre (5) über die verschiedene Wirkung der Knochenkohle als Dünger enthält nur früher bereits (6) bekannt Gewordenes. — Eine im Odenwald als Düngemittel angewendete Seifensiederasche untersuchte O. Stein (7).

Nahrungsmittel. Ernährung.

Ueber die Ernährung des Menschen vgl. S. 688. — Ueber die Fütterung von Thieren hat J. B. Lawes (8) weitere Untersuchungen angestellt und namentlich den Einfluſs verschiedener Futterarten auf Schweine festzustellen gesucht; die erhaltenen Resultate lassen sich nicht auszugsweise wiedergeben. J. B. Lawes und J. H. Gilbert (9) theilten mit, bei ferneren Versuchen mit Schweinen gefunden zu haben, daſs Zucker und Stärkmehl als Nahrungsmittel sich wirklich gleichwerthig sind.

(1) Compt. rend. XXXVIII, 749. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 743 ff. — (3) Compt. rend. XXXVIII, 1018; Instit. 1854, 202; Pharm. Centr. 1854, 608. — (4) Ueber Anwendung von Fischen als Dünger vgl. Jahresber. f. 1849, 658; f. 1853, 748. — (5) Ann. ch. phys. [3] XLI, 484. — (6) Jahresber. f. 1852, 792. — (7) J. pr. Chem. LXIII, 51. — (8) Journ. of the R. Agricult. Soc. of England, XIV, part 2. — (9) Chem. Gaz. 1854, 396.

Fleisch.

Liebig (1) empfiehlt zur Darstellung einer Fleischbrühe für Kranke folgendes Verfahren. — ½ Pfund fein zerhacktes Fleisch von einem frisch geschlachteten Thiere (Rind- oder Hühnerfleisch) wird mit 1⅛ Pfund destillirtem Wasser, dem 4 Tropfen reine Salzsäure und ½ bis 1 Quentchen Kochsalz zugesetzt wurden, gut gemischt, nach einer Stunde die Flüssigkeit von dem Rückstand mittelst eines Haarsiebs ohne Anwendung von Druck getrennt, und der Rückstand durch allmäliges Aufgiefsen von ½ Pfund destillirtem Wasser noch vollständiger ausgezogen. Man erhält so etwa 1 Pfund kalten Fleischextract von rother Farbe und angenehmem Fleischbrühgeschmack, welcher kalt genossen wird (erhitzt trübt sich die Flüssigkeit und setzt ein dickes Gerinnsel von Fleischalbumin und Blutroth ab). Während in der gewöhnlichen Fleischbrühe die zur Bildung des Blutalbumins dienenden Bestandtheile des Fleisches fehlen, enthält dieser Extract aufser dem Fleischalbumin eine gewisse Menge Blutroth und darin eine weit gröfsere Menge des zur Bildung der Blutkörperchen nothwendigen Eisens, und aufserdem die verdauende Salzsäure. Dieser Fleischextract geräth bei warmem Wetter, ohne üblen Geruch anzunehmen, förmlich in Gährung. Die Auslaugung des Fleisches mufs deshalb mit ganz kaltem Wasser an einem kühlen Ort vorgenommen und ganz frisches Fleisch angewendet werden; Anwendung von Eiswasser und äufsere Abkühlung mit Eis verhindern das Eintreten der Gährung.

Payen (2) hat, unter Beihülfe von Wood, das Fleisch verschiedener Fische untersucht. Er fand in 100 Theilen :

(1) Ann. Ch. Pharm. XCI, 244; Pharm. Centr. 1854, 524; J. pr. Chem. LXIII, 312; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 120; Arch. ph. nat. XXVII, 329. — (2) Compt. rend. XXXIX, 318; Dingl. pol. J. CXXXIV, 385.

Fleisch von	Wasser	Trockne Substanz	Fett	Unorgan. Substanzen	Stickstoff
Rochen	75,489	24,511	0,472	1,706	3,846
Meeraal	79,909	20,091	5,021	1,106	2,172
Gesalzenem Stockfisch	47,029	52,971	0,383	21,320 (1)	5,023
Gesalzenem Häring	48,998	51,002	12,718	16,438 (2)	3,112
Frischem Häring (3)	70,000	30,000	10,300	1,900	2,450
Merlan	82,950	17,050	0,383	1,083	2,416
Makrele	68,275	31,725	6,758	1,846	3,747
Meerzunge	86,144	13,856	0,248	1,229	1,911
Glahrke	79,412	20,588	2,058	1,936	2,898
Lachs	75,704	24,296	4,849	1,279	2,095
Hecht	77,530	22,470	0,602	1,293	3,258
Karpfen	76,968	23,032	1,092	1,335	3,498
Bartfischchen	89,349	10,651	0,212	0,900	1,571
Gründling	76,889	23,111	2,676	3,443	2,779
Uklei (kleiner Weifsfisch)	72,889	27,111	8,134	3,253	2,689
Aal	62,076	37,924	23,861	0,773	2,000

Fleisch.

(1) Darin 19,554 Chlornatrium. — (2) Darin 14,623 Chlornatrium. — (3) Aus der Zusammensetzung der gesalzenen Häringe annähernd berechnet.

Es wurden gefunden in 100 Th. fettfreiem getrocknetem Fleisch von

	C	H	N	O	Asche
Aal	52,899	7,474	14,644	19,296	5,687
Makrele	51,515	6,902	15,836	19,608	6,139
Meerzunge	48,795	6,581	15,460	20,032	9,132
Bartfischchen	45,927	6,800	15,535	22,783	8,955

Milch.

Davon ausgehend, dafs 100 Th. reiner Milch durchschnittlich 12,92 Th. feste Bestandtheile enthalten, hat C. Regnard (1) eine Tabelle berechnet, welche die Rückstände angiebt, welche die Milch bei verschiedenen Graden der Verdünnung hinterläfst.

Getreide; Mehl.

In einer Mittheilung über den Kleber des Getreides giebt Millon (2) an, den Gehalt an Kleber in dem (Waizen-) Mehl bei gutem Aussehen des letzteren sehr wechselnd gefunden zu haben. Das Mehl einer Waizenart (*blé roux anglais*) ergab nur 6 pC. trocknen Kleber, der sich schwer

(1) J. chim. méd. [3] X, 529; Pharm. Centr. 1854, 915. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 12; Instit. 1854, 1; J. pharm. [3] XXV, 352; J. pr. Chem. LXI, 340; Dingl. pol. J. CXXXII, 216; Pharm. Centr. 1854, 110.

Getreide; Mehl.

vereinigen liefs, während der Stickstoffgehalt auf 10,3 pC. stickstoffhaltiger Bestandtheile schliefsen liefs; eine andere Probe Mehl derselben Getreideart ergab den normalen Gehalt an Kleber von 10 pC. Das Mehl eines gut aussehenden, bei Guyotville in Algerien gebauten Waizens ergab beim Auswaschen gar keinen Kleber, sondern nur einen 4,8 pC. des Mehls betragenden Rückstand, der eine zerreibliche Masse bildete; doch entsprach der Stickstoffgehalt dieses Mehls 11,5 pC. an stickstoffhaltigen Bestandtheilen. Bei einer Untersuchung der Körner derselben, das folgende Jahr bei Guyotville gebauten Waizenart fand Millon darin eine kleine Menge glutenhaltiger Körner, während die weifsesten und mehlreichsten Körner keine Spur Kleber ergaben. Auch in anderen Waizenarten fand er gröfseren Klebergehalt in den glatten hornartigen Körnern, als in den andern. Millon betrachtet es als einen nicht selten vorkommenden Fall, dafs unverfälschtes Waizenmehl nur 9 bis 6 pC. Kleber enthält. Der Klebergehalt des Getreides ist zwar zur Brodbereitung nicht geradezu nothwendig, aber kleberreiches Mehl ist leichter zu Taig zu bearbeiten und giebt ein angenehmeres Brod. — Ueber ein Mittel, aus Mehl mit verändertem Kleber gutes Brod zu backen, vgl. S. 793.

Millon (1) hat ferner eine Anzahl Waizenarten, die in der Umgegend von Lille und in Algerien gebaut waren, untersucht, mit folgenden Resultaten (die Gehalte sind in Procenten ausgedrückt; die stickstoffhaltigen oder eiweifsartigen Bestandtheile sind aus den gefundenen Stickstoffgehalten berechnet; die Zahlen für die Dichtigkeit sind die Mittelresultate je mehrerer von Izarn mittelst Regnault's Volumenometer erhaltenen Bestimmungen):

Waizen aus der Umgegend von Lille (geerntet 1848):

(1) Compt. rend. XXXVIII, 85; Instit. 1854, 21; J. pr. Chem. LXI, 344; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 134.

Getreide; Mehl.

Nr.	Wasser	Asche	Holzfaser	Fett	Stickstoff	Stickstoffh. Bestandth	Trockner Kleber	Dichtigkeit
1	16,5	1,51	1,80	1,56	1,936	12,06	9,9	1,385
2	17,1	1,44	1,74	1,59	1,659	10,35	6,0	„
3	„	„	„	„	1,929	12,05	10,2	1,395
4	17,1	1,53	1,93	1,41	1,739	11,08	9,0	1,386
5	17,1	1,70	1,88	1,70	1,885	11,78	9,1	1,375
6	17,0	1,64	1,80	1,63	1,736	10,80	8,7	„
7	17,1	1,47	1,71	1,80	1,637	10,23	8,2	1,385
8	17,7	1,37	2,00	1,47	2,084	13,02	12,3	1,357
9	„	„	1,78	„	1,975	12,34	11,7	1,385

Nr. 1 : s. g. spanischer Waizen (weicher Waizen) mit grofsem weifsem Korn. — Nr. 2 : rother englischer Waizen (weicher Waizen). — Nr. 3 : desgl. — Nr. 4 : Bartwaizen (weich, weifs). — Nr. 5 : Waizen von Castres (blé blausé; weich, weifs). — Nr. 6 : desgl. — Nr. 7 : englischer Waizen (blé duvet; weich, weifs). — Nr. 8 : Wunderwaizen (runzliche Hüllen; etwas hornartiger Bruch). — Nr. 9 : Weicher weifser Waizen (festes Korn; etwas hornartiger Bruch).

Waizen aus Algerien und Odessa (geerntet 1852 und 1853) :

Nr.	Wasser	Asche	Holzfaser	Fett	Stickstoff	Stickstoffh. Bestandth.	Trockner Kleber
10	13,70	1,80	1,70	1,88	1,785	11,15	9,0
11	12,23	1,44	1,40	2,14	1,588	9,92	4,8
12	„	„	„	„	„	„	0,0
13	„	„	„	„	„	„	11,8
14	13,01	1,75	1,84	1,98	1,874	11,71	12,5
15	13,19	1,70	2,18	1,88	1,909	11,93	12,4
16	12,60	2,09	2,35	2,07	1,972	12,32	11,6
17	„	„	„	„	2,435	15,21	14,3
18	12,01	1,77	1,80	2,03	2,141	13,38	14,9
19	12,15	1,77	1,58	2,10	2,088	13,05	13,9
20	12,67	2,10	2,10	2,03	2,210	13,81	16,7
21	„	„	„	„	2,031	12,69	11,4
22	„	„	„	„	2,729	17,04	17,4

Nr. 10 : Waizen von Chéragas (weich, weifs; im Allgemeinen mit mehligem Bruch). — Nr. 11 : Waizen von Guyotville (desgl). — Nr. 12 : desgl., nur die weichen Körner. — Nr. 13 : desgl., nur die halbharten Körner. — Nr. 14 : Waizen von Guyotville (etwas rothe weiche Körner, gemischt mit ziemlich vielen halbharten). — Nr. 15 : desgl., etwas weniger entwickelt. — Nr. 16 : Weicher Waizen aus der Mitidja, mit wenig halbharten Körnern. — Nr. 17 : Anderer weicher Waizen ebendaher, mit mehr halbharten Körnern. — Nr. 18 : Rother harter Waizen aus Oran. — Nr. 19 : Weifser harter Waizen aus Constantine. — Nr. 20 : Harter Waizen aus der Mitidja. — Nr. 21 : Halbharter Waizen von Cagonat. — Nr. 22 : Harter Waizen von Odessa.

Hinsichtlich Millon's Betrachtungen über die Schwankungen in den einzelnen Bestandtheilen müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen; ebenso bezüglich Desselben Mittheilungen über die Classification der verschiedenen Arten Waizen (1) und über den Einflufs des Waschens

(1) Compt. rend. XXXVIII, 119; J. pr. Chem. LXI, 481; Pharm. Centr. 1854, 141.

Getreide; Mehl.

des Waizens auf die Qualität der Kleie, des Mehls und des Brods (1).

Payen und Péligot (2) haben Versuche darüber angestellt, in welchem Verhältnifs Gewichtszunahme und Volumzunahme bei Vergröfserung der Feuchtigkeit des Waizens stehen. Sie fanden, dafs bei Aufnahme von 15 pC. nach Gewicht an Wasser das Volum des Waizens um 30 bis 35 pC. zunimmt; der Feuchtigkeitsgehalt übt also einen gröfseren Einflufs beim Messen, als beim Wägen des Waizens aus.

Payen (3) hat ferner Mittheilungen gemacht über einige im Handel vorkommende Luxusnahrungsmittel, die gröfstentheils aus verschiedenen Mehlarten bestehen : den Racahout des Arabes (ein Gemenge schwach gerösteter Eicheln mit wenig Zucker und Chocolade), den Palamoud des Turcs (welcher aufserdem auch Maismehl enthält), Warton's Ervalenta (Linsenmehl), Barry's Revalenta (Linsenmehl mit wechselnden Mengen von Erbsen-, Mais-, Moorhirsenmehl u. a.) und mehrere andere solche Substanzen, bei denen durchweg der Preis in keinem Verhältnifs steht zu den nährenden Eigenschaften, welche sie wirklich besitzen.

J. Dean (4) stellte Untersuchungen an über den Nahrungswerth verschiedener mehlartiger Substanzen. Er fand in 100 Th. :

	Wasser	In der bei 100° getr. Substanz : N	C	H	O	S	Asche
Stärkmehl aus Mais	16,0	0,11	44,01	6,67	53,13	0,01	0,33
	11,9	0,38	43,44	6,51	51,26	0,04	0,43
Tapioca	13,3	0,10	43,70	6,49	51,76	0,01	0,12
Arrowroot	16,5	0,14	43,35	6,40	50,94	0,01	0,21
Sago	12,8	0,13	43,58	6,31	50,18	0,01	0,19
Waizen-Stärkmehl	11,3	0,18	44,04	6,53	51,85	0,02	0,53
Reismehl	14,0	1,28	43,75	6,33	47,83	0,13	0,49
Maccaroni	9,9	1,55	45,64	6,58	49,29	0,16	0,98
Künstl. Sago	10,3	2,12	43,66	6,54	47,61	0,21	0,51

(1) Compt. rend. XXXVIII, 545. — (2) Aus dem Moniteur industriel, 1854, Nr. 1830 in Dingl. pol. J. CXXXII, 218. — (3) Aus dessen Schrift : des substances alimentaires etc. (Paris 1853) in Dingl. pol. J. CXXXIII, 67. — (4) Value of different kinds of prepared vegetable food; Cambridge (America), 1854.

Heeren (1) findet, dafs 100 Pfund Waizenmehl mindestens 125 bis 126 Pfund Brod, 100 Pfund Roggenmehl 131 Pfund Brod geben (2). Nach Versuchen von Fehling (3) enthält die Krume von frischem, gut ausgebackenem Weifsbrod etwa 45 pC. Wasser, die von Schwarzbrod bis zu 48 pC. Wasser; die Kruste enthält 9 bis 19 pC. Wasser und macht etwa den sechsten Theil des Brodes aus; ein gut ausgebackenes Brod von 6 Pfund Gewicht enthält (bei 48 pC. Wasser in der Krume und 15 in der Kruste) 115 Loth trockene Brodsubstanz. — Ueber eine Verbesserung in der Bereitung von Bäckerhefe machte Gutkind (4) Mittheilung; Zettler (5) nahm in Bayern ein Patent auf ein abgeändertes Verfahren, Prefshefe darzustellen. — Liebig (6) empfiehlt, um veränderten Kleber im Mehl durch einen unschädlichen Zusatz wieder unlöslich und wasserbindend zu machen, auf 100 Pfund Mehl 26 bis 27 Pfund kalt gesättigtes Kalkwasser und die zur Taigbildung weiter nöthige Menge gewöhnlichen Wassers zu nehmen; man erhält so ein schönes, säurefreies, gut schmeckendes (da der saure Geschmack sich durch den Kalkzusatz verliert, mufs beträchtlich mehr Salz zugefügt werden) Brod, und die Ausgiebigkeit des Mehls an Brod wird bei diesem Verfahren in Folge stärkerer Wasserbindung vermehrt (19 Pfund Mehl gaben ohne Kalkwasser selten über 24½ Pfund Brod, mit 5 Pfund Kalkwasser verbacken 26 Pfund 12 Loth bis 26 Pfund 20 Loth gut ausgebackenes Brod). Brod.

(1) Aus den Mittheil. d. Hannover'schen Gewerbevereins, 1853, 297 in Dingl. pol. J. CXXXI, 276; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 301. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 814. — (3) Aus d. württemb. Wochenbl. f. Land- u. Forstwissensch. 1854, Nr. 6 u. 7 in Dingl. pol. J. CXXXI, 283; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 928. — (4) Aus d. Génie industriel, Juin 1854 in Pharm. J. Trans. XIV, 330. — (5) Aus d. Kunst- u. Gewerbebl. f. Bayern in Dingl. pol. J. CXXXII, 238. — (6) Ann. Ch. Pharm. XCI, 246; Dingl. pol. J. CXXXIII, 447; J. pr. Chem. LXIII, 313; Pharm. Centr. 1854, 524; Ann. ch. phys. [3] XLIII, 122; J. pharm. [3] XXVII, 75; Arch. ph. nat. XXVII, 328.

Kleie. Sigle (1) empfahl, die Kleie mit siedendem Wasser, welchem etwas Schwefelsäure zugesetzt wird, anzurühren, und die nach 24 Stunden abgegossene Flüssigkeit zum Anmachen des Taigs beim Brodbacken zu verwenden; das zu Dextrin umgewandelte Stärkmehl der Kleie soll auf diese Art zu Gute gemacht werden. Nach Versuchen von Fehling (2) aber entzieht Wasser für sich der Kleie mehr stickstoffhaltige Verbindungen, als mit Schwefelsäure versetztes (beide Flüssigkeiten entzogen der Kleie 23 bis 27 pC.; das durch Wasser Ausgezogene enthielt 18 bis 21, das mit schwefelsäurehaltigem Wasser Ausgezogene 9 bis 15 pC. Stickstoffverbindungen); das Mehrgewicht an Brod, welches bei der Anwendung dieser Flüssigkeiten sich herausstellte, beruhte zum gröfsten Theil auf gröfserem Wassergehalte des Brods. — Frapoli (3) fand in (welchem?) Mehl von normaler Feuchtigkeit 2,1 pC. Stickstoff, 13,1 pC. Stickstoffverbindungen entsprechend (dieses Mehl verlor bei 110 bis 120° 13,2 pC. Wasser); in eben solcher Kleie 3,34 pC. Stickstoff, entsprechend 20,8 pC. Stickstoffverbindungen (diese Kleie verlor bei 110 bis 120° 14,1 pC. Wasser); das vierfache Gewicht Wasser von 40° entzog der Kleie etwa 20 pC. vom Gewichte der letzteren, worin nur etwa $\frac{1}{6}$ der in der Kleie enthaltenen Stickstoffverbindungen.

Mouriès (4) giebt über den in der Kleie enthaltenen Stoff, welcher die Verdaulichkeit einzelner Bestandtheile derselben bedinge (5), Folgendes an. Im löslichen Zustande sei er im Kleienwasser enthalten; bei 6 stündiger Behandlung von Kleie mit dem 10fachen Gewicht gewöhnlichen Weingeists, der mit dem 2 fachen Volum Wasser verdünnt sei, Auspressen des Rückstands und 3 maligem Wiederholen

(1) Aus dem württemb. Wochenbl. f. Land- u. Forstwissensch. 1854, Nr. 6 in Dingl. pol. J. CXXXI, 296. — (2) Aus d. württemb. Wochenbl. f. Land- u. Forstwissensch. 1854, Nr. 6 in Dingl. pol. J. CXXXI, 298. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCI, 107; J. pr. Chem. LXIV, 34. — (4) Compt. rend. XXXVIII, 505; Instit. 1854, 100; Dingl. pol. J. CXXXII, 141; Pharm. Centr. 1854, 332. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1853, 757.

dieses Verfahrens entziehe man der Kleie das Dextrin und den Zucker, ohne jenen eigenthümlichen Stoff zu verändern, welcher dann durch halbstündiges Behandeln des Rückstands mit Wasser und Verdunsten des Filtrats bei 40° isolirt werden könne; man erhalte so einen dem Albumin ähnlichen amorphen, in Wasser leicht löslichen, in Weingeist, Aether und Oelen unlöslichen, stickstoffhaltigen Körper, dessen Lösung bei 75° oder auf Zusatz von Alkohol coagulire, durch verdünnte (im Allgemeinen nicht durch concentrirte) Säuren in caseïnartigen Flocken gefällt werde, durch neutrales Lab nicht verändert werde, und in eminentem Grade das Vermögen besitze, bei gelinder Wärme Stärkmehlkleister zu einer löslichen Substanz umzuwandeln. Zusatz von Alkali trübe die Lösung dieses Stoffs nicht bemerklich, vermindere aber sein Vermögen, Stärkmehl umzuwandeln. Auch nach der Fällung durch ein Alkali sei dieses Vermögen des Stoffs sehr geschwächt, und zur Umwandlung von Stärkmehl viel längere Zeit nöthig; bei Auflösung in überschüssiger Säure oder Alkali werde an der zur Einwirkung auf Stärkmehl nöthigen Zeit Nichts verändert. Der durch Erwärmen auf 75° coagulirte Stoff löse sich nicht mehr in Säuren oder Alkalien und gleiche sehr dem unlöslichen Albumin, aber er habe noch die Fähigkeit, das Stärkmehl, wenn auch langsam, umzuwandeln. Brod.

Untersuchungen über den Gehalt verschiedener, in Schottland als Futter verwendeter Mahlabfälle (bei dem Mahlen von Erbsen, Gerste, Reis, Hafer u. a. erhalten) an Oel, Wasser, Proteïnsubstanzen u. a. und über die Zusammensetzung der Aschen dieser Substanzen hat Th. Anderson (1) als einen Beitrag, den Nahrungswerth derselben festzustellen, mitgetheilt.

F. Schulze (2) hat für verschiedene Aepfel- und Birnensorten Bestimmungen des spec. Gewichts, des Gehalts Aepfel; Birnen.

(1) Aus d. Journ. of the Highland and Agric. Soc. of Scotland, new series, Nr. 43, 197 in Pharm. Centr. 1854, 291. — (2) J. pr. Chem. LXII, 207; Pharm. Centr. 1854, 580.

an trockenem Rückstand und an Saft und des Gehalts des Safts an Säure veröffentlicht.

Rüben. Mittheilungen über den Nahrungswerth der Mangoldwurzel nach den Resultaten chemischer Untersuchungen machte Th. Anderson (1), über den Futterwerth verschiedener Arten Runkelrüben Baudement (2), über die Bestandtheile der nach Schützenbach's Verfahren erhaltenen Zuckerrübenrückstände und den Werth derselben als Futter Walz (3).

Zuckerfabrikation. Siemens (4) berichtete über Schützenbach's neues Verfahren, den Saft aus den Zuckerrüben zu gewinnen; es besteht im Wesentlichen darin, den durch Reiben gewonnenen Rübenbrei auszuwaschen statt auszupressen. H. Bessemer (5) beschrieb sein Verfahren zum Raffiniren des Zuckers. Pelouze (6) empfahl zur Wiederbelebung der bei der Zuckerraffinerie gebrauchten Thierkohle, dieselbe mit Wasser, das einige Procente kohlens. Kali oder Natron oder ätzendes Alkali enthält, nachher mit kochendem und dann mit schwach angesäuertem Wasser zu behandeln.

Weingeist. Branntwein. Ueber die in Frankreich eingeschlagenen Verfahren, Branntwein aus Runkelrüben zu gewinnen, namentlich Dubrunfaut's Bemühungen in dieser Richtung, machten A. Girard (7) und Bussy (8) Mittheilungen; über denselben Gegenstand Siemens (9); über das für diesen Zweck von Champonnois eingeschlagene Verfahren Payen (10).

(1) Aus Journ. of Agric. and Transact. of the Highl. Soc. of Scotland, new series, Nr. 44, 274 in Pharm. Centr. 1854, 492. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 962; Instit. 1854, 185. — (3) N. Jahrb. Pharm. I, 345. — (4) Aus d. württemb. Wochenbl. f. Land- u. Forstwissensch. 1854, Nr. 14 in Dingl. pol. J. CXXXII, 67; N. Jahrb. Pharm. I, 347. — (5) Aus d. London Journal, April 1854, 286 in Pharm. Centr. 1854, 824. — (6) J. pharm. [3] XXVI, 443; J. pr. Chem. LXIV, 498. — (7) Aus d. Bulletin de la Soc. d'Encouragement, Avril 1854, 206 in Dingl. pol. J. CXXXII, 437. — (8) J. pharm. [3] XXVI, 33. — (9) Aus d. württemb. Wochenbl. f. Land- u. Forstwissensch. 1854, Nr. 22 in Dingl. pol. J. CXXXII, 442. — (10) Aus dessen Traité de la distillation des betteraves, Paris 1854, in Dingl. pol. J. CXXXIII, 378. 435.

Clerget (1) glaubt, die Knollen von *Asphodelus ramosus* könnten vortheilhaft zur Darstellung von Weingeist angewendet werden (vgl. S. 621), und Hoffmann (2) glaubt dasselbe von der Queckenwurzel. Ueber die Darstellung von Weingeist aus Holz vgl. S. 625. Weingeist; Branntwein.

Eine erweiterte und corrigirte Tafel zur Berechnung des Alkohols im Weingeist, welcher durch die Fuchs'sche hallymetrische Bierprobe gefunden worden ist, theilte Schafhäutl (3) mit, und L. A. Buchner (4) Versuche, welche bei der Analyse von Bier nach dem rein chemischen Verfahren und nach der Fuchs'schen hallymetrischen Methode, wenn die vorerwähnte Tabelle benutzt wurde, sehr übereinstimmende Resultate ergaben. — Versuche, welche Sedlmayr und Kaiser (5) mit dem Getreidestein oder Bierstein (6) anstellten, haben es aufser Zweifel gesetzt, dafs sich daraus trinkbares Bier herstellen läfst, wenn die Gährung geschickt geleitet wird. Bier.

Bence Jones (7) hat für mehrere Wein-, Bier- und Branntweinarten den Gehalt an Säure, Zucker und Alkohol bestimmt, und Saenz Diez (8) für eine grofse Zahl verschiedener Rheinweine das specifische Gewicht, den Gehalt an Alkohol, Säure und Zucker, den bei 110° bleibenden Rückstand und die Menge der Asche ermittelt. Wein.

---

(1) Compt. rend. XXXIX, 907; Instit. 1854, 395; J. pharm. [3] XXVII, 193. — (2) Compt. rend. XXXVIII, 1062; Pharm. Centr. 1854, 592. — (3) Aus d. Kunst- u. Gewerbebl. f. Bayern, März 1854, 142 in Dingl. pol. J. CXXXII, 299. — (4) Dingl. pol. J. CXXXIV, 48. — (5) Aus d. Kunst- u. Gewerbebl. f. Bayern, 1854, 451 in Pharm. Centr. 1854, 794. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1853, 758. — (7) Phil. Mag. [4] VII, 143; Chem. Gaz. 1854, 34; J. pr. Chem. LXI, 239; Dingl. pol. J. CXXXII, 236; Pharm. Centr. 1854, 273; Arch. ph. nat. XXV, 388. — (8) Ann. Ch. Pharm. XC, 304; Pharm. Centr. 1854, 649; J. pr. Chem. LXIII, 52.

Brennstoffe und Beleuchtungsstoffe. Torf; Braunkohlen; Steinkohlen.

Brix (1) untersuchte die wichtigsten Brennstoffe des preufsischen Staates (die verschiedenen Arten Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Coaks, Holzkohle, Torfkohle) auf ihre Heizkraft. Kersting (2) bestimmte die Heizkraft des Torfes von Seifenberg und Schleepern bei Riga. Ueber die Darstellung von Torfkohle in Irland machte Gurlt (3) Mittheilungen. Ausführlich eingehende Untersuchungen der Braunkohlen des Westerwaldes führte Casselmann aus (4); derselbe untersuchte auch die bei Burglengenfeld in der Nähe von Regensburg vorkommenden Braunkohlen (5). Maumené (6) untersuchte die bei Reims in Frankreich vorkommenden Braunkohlen.

Holzkohle.

Werther (7) stellte Untersuchungen an über das spec. Gew. einiger Holzkohlen (8), deren Luftgehalt er durch Auspumpen der Luft, Zulassen von Alkohol zu der Kohle, und wiederholtes Auspumpen entfernte. Die untersuchten Kohlen waren aus möglichst gleichartigen Holzstücken (dünnen Zweigen) und unter denselben Umständen (durch langsame Verkohlung) dargestellt; sie waren bei 150° getrocknet und bei der Wägung derselben wurde jede Vorsichtsmafsregel eingehalten, dafs sie keine Feuchtigkeit oder Luft absorbiren konnten. (Werther giebt an, dafs das Gewicht frisch ausgeglühter Kohle an der Luft in wenigen Minuten um 5 bis 12 pC. zunehmen kann.) Die spec. Gewichte sind auf das des Wassers bei 15° als Einheit reducirt, die Angaben des Aschengehalts meistens die Mittel mehrerer Bestimmungen.

(1) Aus d. polytechn. Centralbl. 1854, 113. 175 in Pharm. Centr. 1854, 438. — (2) Ann. Ch. Pharm. XC, 150. — (3) Aus d. Berg- u. hüttenm. Zeit. 1854, Nr. 21 in Dingl. pol. J. CXXXII, 425. Nachrichten über denselben Gegenstand finden sich auch in Pharm. J. Trans. XIV, 170 (aus d. Dublin Journal of Industrial Progress). — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 41. 181; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 34. 281; J. pr. Chem. LXI, 475. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 372; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 436; J. pr. Chem. LXII, 127. — (6) Compt. rend. XXXIX, 779; Instit. 1854, 365. — (7) J. pr. Chem. LXI, 21; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 344. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1853, 763.

Holzkohle.

	Spec. Gew.	Kohlenst.	Wasserst.	Asche
Weinrebenkohle . . .	1,45	87,6	3,05	4,12
Faulbaumkohle . . .	1,53	90,93	3,03	1,56
Weidenkohle	1,55	89,87	2,94	1,66
Pappelkohle	1,45	87,48	2,92	2,06
Lindenkohle	1,46	87,3	2,65	3,5
Erlenkohle	1,49	90,96	2,6	1,62
Eichenkohle	1,53	88,2	2,8	1,6

Producte trockener Destillation

Das Verfahren von Shand und Maclean (1), den Theer auf flüchtige Oele und Naphtalin zu verarbeiten, ist ausführlicher bekannt geworden.

Th. Antisell (2) hat die Destillationsproducte bituminöser Gesteine von Neu-Braunschweig in Nordamerika beschrieben.

Ueber die Anwendung des Holzgeists als Brennmaterial statt des Weingeists stellte Bolley (3) Versuche an, und er empfiehlt den ersteren wegen gröfserer Wohlfeilheit.

Leuchtgas. Andere Leuchtstoffe.

Ueber die Beleuchtung mit Holzgas (4) sind weitere Erfahrungen bekannt geworden (5), welche die Vortheile dieser Beleuchtungsart noch bestimmter herausgestellt haben. Ueber künstliche Beleuchtung in Hinsicht auf die Interessen der Oeconomie und der Gesundheit hat Frankland (6) Mittheilungen gemacht. Die Leuchtkraft verschiedener in Lampen gebrannter Materialien prüften G. Karsten (7) und Karmarsch u. Heeren (8); G. Karsten (9) auch die Leuchtkraft der Paraffinkerzen.

---

(1) Chem. Gaz. 1854, 37; J. pr. Chem. LXI, 241. — (2) Aus New-York Journ. of Pharm. III, 179 in Pharm. Centr. 1854, 491. — (3) Schweizer. Gewerbebl. Juni 1854; Dingl. pol. J. CXXXIV, 395; Pharm. Centr. 1854, 876. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 727 ff. — (5) Aus d. Mitth. d. hannover'schen Gewerbever. 1854, Hft. 3, 156 in Dingl. pol. J. CXXXV, 47; ferner Dingl. pol. J. CXXXV, 53. — (6) Aus Proceed. R. Instit. of Great Britain, 1853, 319 in Sill. Am. J. [2] XVIII, 295. — (7) Aus d. Verhandl. d. Gewerbever. in Preufsen in polytechn. Centralbl. 1854, 482; Pharm. Centr. 1854, 536. — (8) Mittheil. d. hannover'schen Gewerbever. 1854, Hft. 1; polytechn. Centralbl. 1854, 824; Dingl. pol. J. CXXXIV, 363; Pharm. Centr. 1854, 537. — (9) Dingl. pol. J. CXXXIV, 366.

Anwendung der Pflanzenfaser. Flachsbereitung.

Die im Jahresber. f. 1853, S. 767 erwähnte Untersuchung von Hodges über die beim Flachsrösten sich entwickelnden Gase und die Zusammensetzung der gehechelten Flachsfaser liegt jetzt ausführlicher vor (1). Das bei dem Schenck'schen Röstverfahren (2) sich entwickelnde Gas bestand (nach Volumen) aus 22,29 pC. Kohlensäure, 44,30 Wasserstoff, 33,41 Sauerstoff. Zwei Proben des gehechelten Flachses ergaben bei 100° getrocknet (*A* verlor dabei 9,10, *B* 8,61 pC. Wasser) :

	A	*B*
Wachs, flüchtiges Oel u. Säure, Harz	2,200	2,620
Zucker u. in Alkohol lösl. Farbstoffe	1,541	0,624
In Alkohol lösl. unorg. Substanzen	0,281	0,116
Gummi und Pectin	0,698	0,280
In Alkohol unlösl. Salze	0,076	0,044
In Wasser lösl. stickstoffhalt. Substanzen, Caseïn u. a.	3,560	1,386
In Wasser unlösl. stickstoffhalt. Substanzen	2,940	4,310
Mit d. Faser verbundene unorgan. Substanzen	0,238	1,490
Holzfaser	87,974	89,136

An Asche ergab (nach dem Trocknen bei 100°) *A* 1,40, *B* 1,54 pC. von der Zusammensetzung :

	KO	NaO	NaCl	CaO	MgO	Fe_2O_3	PO_5	SO_3	CO_2	SiO_3
A	7,94	2,19	2,75	29,24	4,64	3,72	5,23	6,00	28,17	10,45
B	1,85	7,63	1,77	27,08	0,70	7,40	10,40	3,12	19,10	21,31

Zum Zwecke der Vergleichung wurde auch eine Probe nach dem alten Verfahren gerösteten und gehechelten Courtrai-Flachses untersucht. Dieser, bei 100° getrocknet (wo er 8,40 pC. Wasser verlor) ergab :

Wachs und Oel	2,30
Stickstoffhaltige Substanzen, Caseïn u. a.	6,50
Gummi, Zucker u. Farbstoffe	7,59
Unorganische Substanzen (Asche)	1,05
Holzfaser	82,56

(1) Chem. Gaz. 1854, 457; J. pr. Chem. LXIV, 453; Pharm. Centr. 1855, 27. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 746.

Auch nach dem Schenck'schen Röstverfahren findet bei dem Rösten des Flachses eine faulige Gährung statt, welche nur bei der höheren und gleichmäfsigen Temperatur, die künstlich hervorgebracht wird, schneller und regelmäfsiger verläuft, als bei dem älteren Verfahren. Die neuen Röstverfahren von Watt und von Buchanan, über welche jetzt ausführlichere Mittheilungen vorliegen (1), beabsichtigen, die Röstung des Flachses ohne alle Gährung zu bewirken. Bei Watt's Verfahren wirkt Wasserdampf und heifses Wasser 10 bis 12 Stunden lang auf den Flachs ein, welcher nachher zwischen Walzen ausgeprefst und zerquetscht und dann getrocknet wird; auf demselben Princip beruht Buchanan's (später angegebenes) Verfahren, zu dessen Ausführung nur 4 Stunden Zeit erforderlich sein sollen. Flachsbereitung.

Jennings' patentirtes Verfahren zur Flachsveredlung (2), wodurch der Flachs weicher, seidenartig glänzend und zum Verspinnen geeigneter werden soll, besteht im Wesentlichen darin, dafs der (übrigens wie bisher üblich zugerichtete) Flachs mit alkalischer Seifenlauge gekocht, dann mit Wasser gewaschen und zuletzt mit schwach angesäuertem Wasser (am besten mit Essigsäure) gekocht wird, wobei die zurückgebliebene Seife zersetzt und die Flachsfaser mit fetter Säure imprägnirt wird.

E. Schwartz (3) machte Mittheilungen über die Löslichkeit des Farbstoffs des Krapps in fetten Oelen; eine unmittelbare Verwerthung seiner Beobachtungen für die Färberei.

(1) Aus d. Journ. of the R. Agric. Soc. in der Zeitschr. f. deutsche Landwirthe 1854, 26; Dingl. pol. J. CXXXIII, 54. Ueber das Watt'sche Verfahren vgl. auch Scheibler in der agronomischen Zeitung 1854, Nr. 10; Dingl. pol. J. CXXXIII, 62. — (2) Aus d. Dublin Journ. of industrial progress, December 1854, 369 in Dingl. pol. J. CXXXV, 72. — (3) Bull. de la soc. industr. de Mulhouse XXV, 180; Dingl. pol. J. CXXXI, 345; Pharm. Centr. 1854, 522. Vgl. G. Schäffer's Bericht in Bull. de la soc. industr. de Mulhouse XXV, 184; Dingl. pol. J. CXXXI, 347; Pharm. Centr. 1854, 524.

Färberei. Praxis ist noch nicht erzielt worden. A. Schlumberger (1) und D. Dollfus d. j. (2) machten Mittheilungen über die zuerst von Sacc versuchte Färbung der Wolle durch Murexid. Ueber die Anwendung der Aloë beim Zeugdruck und in der Färberei sind die Resultate der Versuche von Sacc und von Schlumberger bekannt geworden (3), über die Anwendbarkeit schottischer Flechten in der Färberei die Resultate der Versuche von W. L. Lindsay (4).

Ueber die Darstellung von s. g. präparirtem Catechu hat Pohl (5) mitgetheilt, dafs sich ein dem käuflichen an Aussehen und Wirksamkeit gleiches Product erhalten läfst durch 1 stündiges Schmelzen des gewöhnlichen Catechu im Wasserbad, Abgiefsen von den ausgeschiedenen Verunreinigungen, Auspressen des Abgegossenen durch ein Seihetuch, Eintragen von 0,75 pC. fein gepulverten sauren chroms. Kalis in die wieder geschmolzene Masse und halbstündiges Erhitzen der Mischung auf 100° unter stetem Umrühren. — Ob schwarzes Tuch echt (mittelst Indigo oder Berlinerblau) gefärbt sei, läfst sich nach Pohl (6) am besten so ermitteln, dafs man das Tuch 1 Minute lang mit einer kalt gesättigten Lösung von Oxalsäure in Wasser kocht, auswascht und trocknet, und zusieht, ob die Färbung gelitten hat.

Calvert (7) hat seine Ansichten über die ungünstigen Wirkungen der Gallussäure bei Färbeprocessen, wo Gerbsäure gute Dienste thut, mitgetheilt; die nachtheiligen Wirkungen der Gallussäure bestehen nach ihm darin, dafs sie das Eisenoxyd reducirt und ein lösliches Eisenoxydulsalz bildet, und dafs sie das Thonerdehydrat auflöst und Thon-

(1) Bull. de la soc. industr. de Mulhouse XXV, 242; Dingl. pol. J. CXXXII, 54; J. pr. Chem. LXII, 380. — (2) Bull. de la soc. industr. de Mulhouse XXV, 264; Dingl. pol. J. CXXXII, 136; Chem. Gaz. 1854, 234. — (3) Aus d. Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, Oct. 1854, Nr. 127 in Pharm. Centr. 1855, 53. — (4) Edinb. Phil. J. LVII, 228. — (5) Wien. Acad. Ber. XII, 109; J. pr. Chem. LXIV, 48. — (6) Wien. Acad. Ber. XII, 110; J. pr. Chem. LXIV, 51. — (7) Chem. Gaz. 1854, 440; J. pr. Chem. LXIV, 448.

erdebeizen von dem Zeug entfernt. — Ueber die Anwendung der Milchsäure, Phosphorsäure und Arsensäure in der Färberei hat Gatty (1) seine Erfahrungen mitgetheilt; er hebt namentlich hervor, dafs die Milchsäure und ihre Salze die Weinsäure, Citronsäure u. a. beim Zeugdrucke und in der Färberei ersetzen können. Ueber die Surrogate der Weinsäure zu Aetzbeizen auf Krappboden hat Bolley (2) Mittheilungen gemacht. Ueber die Anwendung des phosphors. Kalks und Natrons statt des Kuhkoths in der Kattundruckerei, namentlich nach Mercer's Verfahren (wo das Surrogat mit einer Leimlösung gemischt angewendet wird), sind ausführlichere Mittheilungen erschienen (3). Ueber das kiesels. Natron als Befestigungsmittel der Thonerde- und Eisenbeizen auf Zeugen und als wenigstens theilweises Surrogat des Kuhkoths hat Bolley (4) Mittheilungen gemacht, über die Anwendbarkeit des kiesels. Natrons in der Färberei und Druckerei im Allgemeinen W. Grüne (5). Färberei.

(1) Aus d. polytechn. Centralbl. 1855, 112 in Pharm. Centr. 1855, 92. Ueber Surrogate der Citronsäure und Weinsäure beim Färben vgl. auch Pharm. J. Trans. XIV, 68; Chem. Gaz. 1854, 455. — (2) Aus d. schweizerischen Gewerbebl., März 1854, S. 65 in Dingl. pol. J. CXXXV, 50; Pharm. Centr. 1854, 710; Chem. Gaz. 1854, 452. — (3) Aus Parnell's „Färberei und Kattundruckerei" in polytechn. Centralbl. 1854, 1047; Pharm. Centr. 1854, 732. — (4) Aus d. schweizerischen Gewerbebl., Mai 1854, S. 130 in Dingl. pol. J. CXXXIV, 143; Pharm. Centr. 1854, 877. — (5) Aus d. deutschen Musterzeitung 1854, Nr. 6 in Pharm. Centr. 1855, 71.

Mineralogie.

Allgemeines. Polymere Isomorphie.

A. Kenngott (1) hat an einer Reihe von Analysen thonerdehaltiger Augite dargethan, dafs sich der Thonerdegehalt überall als eine Folge von Beimengungen fremder Mineralien hinwegrechnen läfst. Er wählte den Augit als passendes Beispiel, um zu zeigen, wie sehr die Annahme einer Isomorphie zwischen Thonerde und Kieselsäure, und zwar bald nach gleichen, bald nach ungleichen Mischungsgewichten, je nachdem es zur Bildung einer Formel nothwendig schien, auf Willkür beruht.

Homöomorphie.

J. D. Dana (2) theilte nach den Krystallsystemen und Winkelgröfsen geordnete Zusammenstellungen von Mineralien mit, welche bei ähnlicher und unähnlicher chemischer Zusammensetzung Homöomorphie zeigen, und stellte für einige Gruppen allgemeine chemische Formeln auf, unter Anwendung der Theorieen von Laurent und Scheerer.

Biaxe und polyaxe Isomorphie.

Wegen biaxer und polyaxer Isomorphie (Homöomorphie) vergl. Serpentin nach Amphibol (bei Pseudomorphosen).

Constante Winkelunterschiede isodimorpher Mineralien.

J. D. Dana (3) hat gezeigt, dafs die Polkantenwinkel der Grundrhomboëder der rhomboëdrischen Carbonate, Sulfate und Sulfo-Carbonate (Kalkspath, Dreelit, Susannit) um

(1) Wien. Acad. Ber. XII, 702. — (2) Sill. Am. J. [2] XVII, 84. 211 u. 430. — (3) Sill. Am. J. [2] XVII, 210.

nahe 10° kleiner sind, als die stumpfen Winkel der Prismen der entsprechenden rhombischen Carbonate, Sulfate und Sulfo-Carbonate (des Arragonits, Bleivitriols, Schwerspaths, Anhydrits und Leadhillits, dessen Isomorphie mit den vorher genannten näher nachgewiesen wurde) (1), und selbst wieder um eben so viel gröfser, als die Prismenwinkel der entsprechenden monoklinometrischen Mineralien (Barytocalcit, Glauberit, Lanarkit). Constante Winkelunterschiede isodimorpher Mineralien.

Nach Senarmont (2) besteht die einzige sichere Methode, die Gesetze der Zwillingsbildung von Mineralien zu erkennen, darin, dafs man im polarisirten Lichte unter dem Mikroscop die Lage der optischen Axen der einzelnen Individuen ermittelt. Seine auf diese Weise vorgenommenen Untersuchungen haben bestätigt, dafs bei dem Arragonit, Witherit und Alstonit die Verwachsung stets nach den Flächen des Prisma's ∞ P parallel der Hauptaxe stattfindet. Die Art der Gruppirung, wobei die Zwischenräume zur Ergänzung der scheinbar einfachen Krystalle stets mit Lagen dünner Zwillingslamellen ausgefüllt sind, hat er in Zeichnungen näher nachgewiesen. Bei den Arragoniten von Bastennes und von Molina beobachtete er öfters eine eigenthümliche, symmetrisch geordnete faserige Structur von kleinen Hohlräumen und vielleicht von den Fasern eines fremdartigen Minerals herrührend. Zwillingsbildung.

Einschlüsse und Verwachsungen von Mineralien wurden beschrieben von E. Söchting (3). Einschlüsse u. Verwachsungen.

C. Magnus (4) erhielt bei der Prüfung des bekannten rothen Schwefels von Radoboy in Ungarn auf einen Gehalt an der rothen allotropischen Modification des Schwefels (5) negative Resultate. Dieser Schwefel verdankt seine Farbe jedoch auch nicht einem Gehalte an Schwefelarsenik, Metalloïde. Schwefel.

(1) Sill. Am. J. [2] XVIII, 249. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLI, 60. — (3) Zeitschr. f. d. gesammte Naturwissensch. II, 6. 31; III, 268 bis 274. — (4) Pogg. Ann. XCII, 657; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1854, 428; J. pr. Chem. LXIII, 220; Pharm. Centr. 1854, 720; Instit. 1855, 94. — (5) Vgl. S. 802.

sondern der Beimengung eines Silicats von Kalk, Thonerde und Eisen und einer bituminösen Substanz.

Diamant. H. R. Göppert (1) gab Abbildungen von zellgewebeähnlichen Gebilden in einem Diamant, indem er dabei erinnerte, dafs gallertartige Materien, wie Eiweifs und andere, nach dem Eintrocknen oft ganz ähnliche Bildungen zeigen. — Eine genaue Beschreibung des bekannten Diamanten *Koh-i-noor* theilte Tennant (2) mit. Beim Schleifen zeigte sich derselbe nach verschiedenen Richtungen von sehr ungleicher Härte.

Graphit. A. Kenngott (3) entdeckte an einem Handstück von Graphit von Ticonderoga in New-York deutlich ausgebildete und mittelst des Reflexionsgoniometers mefsbare Krystalle in Kalkspath eingewachsen. Es sind dünne hexagonale Tafeln mit den Flächen des hexagonalen Prisma's und zweier Pyramiden in gleicher Stellung mit diesem, sowie zweier Rhomboëder in diagonaler Stellung gegen erstere. Eines der Rhomboëder entspricht einem Blätterdurchgang und verursacht auf der Basis eine Streifung normal auf die Combinationskanten der Basis mit dem Prisma. In Beziehung auf dieses Rhomboëder als Grundgestalt bezeichnete Kenngott die Form der Krystalle mit 0 R . $\frac{2}{3}$ P 2 . 2 P 2 . ∞ P 2 . R . m R . Die Messung ergab 2 P 2 : 0 R = 110°, 2 P 2 : ∞ P 2 = 160°, $\frac{2}{3}$ P 2 : 0 R = 137° und R : 0 R = 122°. Der Graphit ist eisenschwarz, stark und vollkommen metallglänzend, so hart wie Gyps und besitzt ein spec. Gewicht von 2,229. Die von Haidinger angegebene Pyramide von 159°52′ würde nach Kenngott als $\frac{1}{4}$ P 2 zu bezeichnen sein.

Metalle. Platin. Nach W. P. Blake (4) enthält das Waschgold von Point Oxford (*Cape Blanco*) an der Küste von Californien

(1) Pogg. Ann. XCII, 623; Ber. d. Schles. Gesellsch. f. vaterländ. Cultur, Nov. 1853, 15; im Ausz. Jahrb. Min. 1854, 342; Pharm. Centr. 1855, 704; Instit. 1854, 407. — (2) Sill. Am. J. [2] XVII, 136. — (3) Wien. Acad. Ber. XIII, 469. — (4) Sill. Am. J. [2] XVIII, 156.

10 bis 30 pC. Platinschüppchen. — E. Gueymard (1) hat weitere Mittheilungen über das Vorkommen von Platin in den Alpen gemacht.

Golfier-Besseyre (2) beschrieb einen merkwürdigen kleinen Goldklumpen aus Australien, welcher unter einer dichten Hülle Goldes, aus 94,55 pC. Gold, 5,07 Silber und 0,375 Kupfer oder Eisen bestehend, ein äufserst feines, mit etwas Quarz gemengtes, beim Reiben zwischen den Fingern Metallglanz annehmendes Pulver enthielt. Dasselbe glich vollkommen dem durch Eisenvitriol aus Goldchlorid niedergeschlagenen Goldstaub und enthielt 96,0 Gold neben 1,6 Eisenoxyd und 2,4 Quarz. Der ganze Goldklumpen wog 10,4 und das Pulver 0,327 Gramm. — In zwei Proben Gold von Saint-Laurent in Canada fand Péligot (3) 12,7 und 14 pC. Silber. — Ueber die ursprüngliche Lagerstätte des Edder-Goldes (Hessen) hat E. Dieffenbach (4) Mittheilungen gemacht. Gold.

Fr. Sonnenschein (5) beschrieb Goldamalgam, welches nach Schmitz d. j. in der Nähe von Mariposa im südlichen Californien beim Goldgraben entdeckt wurde. Es schwamm in Quecksilber in Form feiner gelblich-weifser tetragonaler Prismen von 15,47 spec. Gewicht, welche bei der Analyse 39,02 und 41,63 Gold auf 60,98 und 58,37 Quecksilber ergaben. Sonnenschein berechnete hiernach die Formel $AuHg_3$. Goldamalgam.

J. F. L. Hausmann (6) und K. G. Zimmermann (7) gaben Nachricht von einem interessanten Vorkommen gediegenen Quecksilbers in der Diluvialformation, welches bei Sülbeck unweit Lüneburg beim Aufsuchen von Mergel ent- Quecksilber.

(1) Ann. min. [5] V, 165; im Ausz. Compt. rend. XXXVIII, 941; Arch. ph. nat. XXVII, 77. Vgl. Jahresber. f. 1852, 831. — (2) Ann. ch. phys. [3] XL, 221; im Ausz. Jahrb. Min. 1854, 343; Pharm. Centr. 1854, 319. — (3) Ann. min. [5] IV, 446. — (4) Jahrb. Min. 1854, 324. — (5) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. VI, 243; im Ausz. Jahrb. Min. 1854, 816. — (6) Pogg. Ann. XCII, 168; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 1; Pharm. Centr. 1854, 480. — (7) Jahrb. Min. 1854, 328.

Quecksilber. deckt wurde. Das Quecksilber fand sich in zahlreichen Kügelchen in einer sandigen Lehmschicht. Ein Brocken verhärteten Lehms, welcher auch etwas Hornquecksilber enthielt, gab bei der Destillation 60 pC. Quecksilber. Nach Hartleben (1) und D. Römer (2) soll die Ausdehnung des Vorkommens nicht mehr als 9 Quadratschuhe betragen. Nach des Letzteren Ansicht wäre das Quecksilber wohl durch Menschenhand zufällig an die Stelle gelangt, während andere dasselbe von einem zerfallenen quecksilberhaltigen Geschiebeblock herleiten.

Telluride und Arsenide. Schrifterz. A. Kenngott (3) ist der Ansicht, dafs nach den von Petz ausgeführten Analysen die Formel des Schrifterzes und des Weifstellur's nicht, wie Rammelsberg (4) und G. Rose (5) annehmen = (Au, Ag)Te_2 sei, sondern eher = (Au, Ag)Te_3, wofür auch die Analogie mit den Sauerstoff-, Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen des Goldes spreche.

Tombazit. A. Kenngott (6) vermuthet, dafs der Tombazit nichts anderes als Kupfernickel sei, da derbe Handstücke von Lobenstein aus dem K. K. Hof-Mineralien-Cabinet in Wien dieselben physikalischen Eigenschaften zeigten und keinen Schwefel enthielten. Die früher von ihm beschriebenen Krystalle (7) waren falsch etiquettirte verzerrte Schwefelkiese, die er nicht chemisch prüfen durfte.

Speiskobalt. A. Kenngott (8) beschrieb einen Speiskobaltkrystall von Schneeberg in Sachsen, an welchem sich ein sehr flaches Tetrakishexaëder als die Ursache der häufig vorkommenden Convexität der Würfelflächen zu erkennen gab.

Safflorit (Eisenkobaltkies). A. Kenngott (9) bestimmte die Form eines als Eisen-

(1) Jahrb. Min. 1854, 560; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 128; Pharm. Centr. 1855, 160. — (2) Verhandl. d. Naturf.-Ver. f. d. preufs. Rheinlande, XI. Jahrg. Hft. 4, S. XIII. — (3) Wien. Acad. Ber. XI, 977. — (4) Rammelsb. Handw., 5. Suppl., 206. — (5) G. Rose, krystallo-chem. Min. Syst. 56. — (6) Wien. Acad. Ber. XIII, 464. — (7) Jahresber. f. 1849, 720. — (8) Wien. Acad. Ber. XIII, 462. — (9) Wien. Acad. Ber. XII, 24.

kobaltkies bezeichneten zinnweifsen Minerals von Modum in Norwegen als eine dem Arsenikkies ähnliche Combination eines rhombischen Prisma's von 115° (mittelst des Anlegegoniometers gemessen), mit einem Makrodoma und zwei Brachydomen. Die Härte fand er = 6, das spec. Gewicht der mit Quarz sichtlich gemengten Probe = 6,03, und die qualitative Analyse ergab als Bestandtheile Eisen, Kobalt und Arsenik. Das Mineral ist hiernach rhombischer Speiskobalt (Safflorit Breithaupt's), in welchem, gleichwie im gemeinen Speiskobalt, ein Theil des Kobalts durch Eisen ersetzt ist; Kenngott betrachtet dasselbe jedoch als eine zwischen dem Safflorit und Sätersbergit (ein derbes Arseniceisen von Andreasberg, in welchem B. Illing (1) 28,67 Eisen, 70,59 Arsenik und 1,65 Schwefel fand) liegende Species. Safflorit (Eisenkobaltkies). Arsenikeisen (Sätersbergit).

Fr. Sandmann (2) hat einen durch Mangangehalt ausgezeichneten Bleiglanz aus der Umgegend von Gladenbach in Oberhessen untersucht. Derselbe stellte ein Aggregat sehr kleiner Würfelchen von 7,11 spec. Gewicht dar und gab bei der Analyse folgende Resultate : Sulfuride. Bleiglanz.

	S	Pb	Fe	Mn	Ag	Summe
I	13,70	83,45	0,83	1,13	0,14	99,25
II	13,90	83,58	0,83	1,26	0,14	99,71

A. Kenngott (3) hat an einem Exemplar von Covellin (Kupferindig) von Leogang in Salzburg einen kleinen, deutlich ausgebildeten und mittelst des Reflexionsgoniometers mefsbaren Krystall gefunden. Derselbe stellt eine tafelförmige Combination von 0 P . P . $\frac{1}{4}$ P dar, mit horizontaler Streifung auf $\frac{1}{4}$ P, während die übrigen Flächen glatt und glänzend sind. Kenngott bestimmte P in der Basis = 155°24′ und P : $\frac{1}{4}$ P = 150°54′ (woraus sich die Hauptaxe = 3,972 und $\frac{1}{4}$ P in der Basis = 97°12′ ergiebt). Covellin.

(1) Jahrb. Min. 1854, 345, aus d. Berg- u. hüttenm. Zeit. 1854, 56, u. Bericht über die 8. Generalversammlung d. Clausthal. naturwissensch. Ver. Maja, 1854, 9. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 371 ; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 91 ; Pharm. Centr. 1854, 395; Instit. 1854, 251. — (3) Wien. Acad. Ber. XII, 22.

Covellin. Das spec. Gewicht bestimmte V. v. Zepharovich = 4,636, und eine von beigemengtem Kupferkies möglichst gereinigte Probe gab bei der von C. v. Hauer ausgeführten Analyse 64,56 pC. Kupfer, 1,14 Eisen und 34,30 Schwefel (aus dem Verlust), woraus nach Abzug einer dem Eisengehalt entsprechenden Menge Kupferkies die bekannte Formel CuS folgt. Kenngott glaubt, dafs das Mineral als isomorph mit Magnetkies angesehen werden könne, da dieser gleiche Spaltungsrichtung besitzt und daran eine Pyramide von 155°48′ vorkommt. Indessen fehlt die gleiche chemische Constitution, da der Magnetkies, wie G. Rose (1) bewies, nicht FeS ist.

Schwefelkies. Weitere, auf Kenngott's Veranlassung von V. v. Zepharovich (2) ausgeführte Bestimmungen der spec. Gewichte von verschieden krystallisirten Schwefelkiesen haben wiederholt gezeigt, dafs das spec. Gewicht derselben sich keineswegs mit der Krystallform ändert (3).

Kupferkies, neuer. Ein von Genth als neu erkanntes speisgelbes, an der Luft schnell tombakbraun anlaufendes Mineral von Cabarras-County in Nord-Carolina fand O. Dieffenbach (4) aus 29,85 Schwefel, 22,15 Eisen und 47,42 Kupfer zusammengesetzt. Dieffenbach berechnete hieraus die Formel $2\ Cu_2S + Fe_2S_3$, welche 30,45 Schwefel, 21,31 Eisen und 48,24 Kupfer voraussetzt. Das Mineral steht hiernach zwischen Buntkupfererz und Kupferkies in der Mitte.

Cuban. J. L. Smith (5) erhielt folgende Resultate bei der Analyse einer Probe derben Cubans von 4,180 spec. Gewicht.

S	Fe	Cu	Unlösl. *) Rückstand	Summe
39,57	37,10	18,23	4,23	99,13

*) Aus Kieselsäure und Eisenoxyd bestehend.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1156. — (2) Wien. Acad. Ber. XII, 286. — (3) Jahresber. f. 1853, 780. — (4) Jahrb. Min. 1854, 667. — (5) Sill. Am. J. [2] XVIII, 381; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 462; Pharm. Centr. 1855, 8.

Cuban.

Das Aequivalentverhältnifs von Cu : S : Fe ergiebt sich hieraus = 0,93 : 4 : 2,14, wonach sich nicht wohl eine andere Formel bilden läfst, als die von Smith berechnete = $CuS + Fe_2S_3$.

Zinnkies.

J. W. Mallet (1) untersuchte einen besonders reinen Zinnkies vom St. Michaelsberg in Cornwallis. Derselbe war krystallinisch, eisenschwarz, gab schwarzen Strich, hatte die Härte 4 und ein spec. Gewicht von 4,522. Zur Analyse wurde das Mineral mit Chlor zersetzt. Sie gab die folgenden Resultate, welche sehr nahe mit den von Rammelsberg (2) bei der Analyse des Zinnkieses von Zinnwald erhaltenen übereinstimmen :

S	Sn	Cu	Fe	Zn	Gangart	Summe
29,46	26,85	29,18	6,73	7,26	0,16	99,64

Es ergiebt sich hieraus das Aequivalentverhältnifs von S : Cu : Sn : Fe : Zn = 4,00 : 2 : 1,005 : 0,522 : 0,483, was genau der von Kudernatsch aufgestellten Formel $2\,Cu_2S, SnS_2 + 2\,(Fe, Zn)S, SnS_2$ entspricht. Bekanntlich betrachten Kenngott und Rammelsberg den Zinnkies als einen zinnhaltigen Kupferkies. Dieser Ansicht dürfte jedoch entgegenstehen, dafs die Analysen den Zinngehalt des Zinnkieses nicht gleich dem Eisen- und Zinkgehalt variirend, sondern gleich dem Kupfergehalt stets constant ergaben, wie die nachfolgende Uebersicht der Aequivalentverhältnisse zeigt, die sich aus den von Kudernatsch (I) und Mallet (II) ausgeführten Analysen des Zinnkieses aus Cornwallis und aus den beiden von Rammelsberg (III und IV) ausgeführten Analysen des Zinnkieses von Zinnwald berechnet.

	S	Cu	Sn	Fe	Zn	(Fe, Zn)
I	3,996	2	0,950	0,958	0,117	1,075
II	4,000	2	1,005	0,522	0,483	1,005
III*)	4,492	2	1,202	0,585	0,512	1,097
IV**)	3,918	2	0,954	0,480	0,640	1,120

*) Aeltere Analyse. **) Neuere Analyse.

(1) Sill. Am. J. [2] XVII, 33; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 510; Pharm. Centr. 1854, 445; Instit. 1854, 192. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 783.

Kupferwismuthglanz.

H. Dauber (1) fand auf einem Handstücke von Kupferwismuthglanz (2) von Schwarzenberg in Sachsen einen vollkommen deutlich ausgebildeten Krystall, welcher, obgleich fast mikroscopisch klein, doch annähernd genaue Messungen erlaubte. Er bestimmte denselben als eine rhombische Combination von $\infty P . \infty \bar{P} \infty . P \infty . \frac{1}{3} \bar{P} \infty$; ∞P war stark gefurcht und nach $\infty \bar{P} \infty$ schien der Krystall spaltbar zu sein. Die Messung ergab als mittlere Resultate folgende Complementwinkel : $\infty P = 77^{\circ}18'$, $\infty \bar{P} \infty : \frac{1}{3} \bar{P} \infty = 74^{\circ}48'$, $\infty \bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 51^{\circ}11'$. Aus den beiden ersteren Messungen, welche Dauber für die besten hält, ergiebt sich das Verhältnifs der Axe zur Makrodiagonale und Brachydiagonale = 0,651 : 1 : 0,799.

Kupferwismutherz.

R. Schneider (3) hat das Kupferwismutherz von der Grube Neuglück zu Wittichen in Baden einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen. Das hierzu verwandte Mineral war in Granit und Schwerspath eingesprengt, schwach metallglänzend, auf dem frischen unebenen feinkörnigen Bruch dunkel stahlgrau und zeigte hier und da hellere, lebhaft metallglänzende Punkte, welche sich später als metallisches Wismuth zu erkennen gaben. Im Glasrohr erhitzt gab das Mineral Schwefel und schweflige Säure, neben einem geringen wismuthfreien weifsen Sublimat, welches sich auch beim Erhitzen unter Abschlufs der Luft zeigte. Kochende Salpetersäure zersetzte das Mineral leicht und vollständig. Von kochender concentrirter Chlorwasserstoffsäure wurde es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt und zwar bei Abschlufs der Luft unter Bildung von Kupferchlorür und unter Abscheidung des metallischen Wismuths, während sich bei Zutritt der Luft Kupferchlorid bildete, welches dann, wie Schneider experimentell nachwies (vergl. S. 355), das Wismuth in Lösung überführte. Die

(1) Pogg. Ann. XCII, 241. — (2) Jahresber. f. 1853, 785. — (3) Pogg. Ann. XCIII, 305. 472; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 447; Pharm. Centr. 1854, 826.

Analyse ergab die neben I a und b stehende procentische Zusammensetzung für das Gemenge des Erzes mit Wismuth : Kupferwismutherz.

	Cu	Bi	S	Fe	Summe
I a	31,31	51,83	16,15	—	99,29
b	33,19	50,62	15,87	—	99,68
II	31,14	48,13	17,79	2,54	99,60

Bei einer dritten Bestimmung erhielt Schneider 52,27 Wismuth. Nach Abzug von 15,95 pC. Wismuth, welche bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure unter Abschlufs der Luft zurück blieben, berechnete Schneider die Formel 3 $Cu_2S + BiS_3 + x Bi$, wonach das Mineral dem sächsischen Kupferwismuthglanz (1) zunächst steht.

Eine unter Weltzien's Leitung von R. Schenck (2) ausgeführte Analyse gab die oben neben II stehenden Resultate, welche nach Abzug einer dem Eisengehalte entsprechenden Quantität Kupferkies nahe mit den von Schneider erhaltenen übereinstimmen.

H. Dauber (3) hat die Resultate einer krystallographischen Untersuchung des Enargits mitgetheilt. Die höchstens 2 Millimeter dicken Krystalle stellten Combinationen eines rhombischen Prisma's ∞P mit den Formen $\infty \bar{P} \infty . 0 P . \breve{P} \infty$ und $\bar{P} \infty$ dar, zu welchen an einzelnen Krystallen noch die Formen $\infty \breve{P} \infty$, P, $\frac{1}{2} P$, $\frac{1}{2} \bar{P} \infty$ und $2 \bar{P} \infty$ kamen. Aufserdem glaubte Dauber noch $\infty \breve{P} 3$, $\infty \bar{P} 2$, $\infty \bar{P} 3$, $\frac{2}{3} \bar{P} \infty$ und $\frac{2}{3} \breve{P} 3$ zu erkennen. $0 P$ und $\breve{P} \infty$ spiegelten vollkommen; die verticalen Flächen waren sämmtlich der Länge nach stark und $0 P$ zuweilen nach der Makrodiagonale zart gereift. Die Messung mittelst des Reflexionsgoniometers ergab folgende Complementwinkel : $\infty P = 82^{\circ}7',6$ und $97^{\circ}52',8$, $0 P : \breve{P} \infty = 39^{\circ}31'$, $0 P : \bar{P} \infty = 43^{\circ}39'$ und $0 P : P = 50^{\circ}52'$. Aus den Winkeln von ∞P und $0 P : \breve{P} \infty$ berechnete Dauber das Verhältnifs der Brachydiagonale zur Makrodiagonale und Hauptaxe Enargit.

(1) Jahresber. f. 1853, 785. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCI, 232 ; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 761; J. pr. Chem. LXIII, 471. — (3) Pogg. Ann. XCII, 237.

Enargit. $= 0{,}8711 : 1 : 0{,}8248$. Breithaupt (1) hat bekanntlich für ∞ P aus der Messung der Spaltungsflächen 98°10′45″ gefunden.

Fahlerz. F. Sandmann (2) analysirte unter H. Will's Leitung derbes lichtgraues Fahlerz mit dunkel kirschrothem Strich von Mornshausen bei Gladenbach in Oberhessen (Analyse I a, b) und krystallisirtes $\left(\frac{O}{2} . \frac{2O2}{2} . \infty O . \infty O \infty\right)$ stahlgraues Fahlerz mit schwarzem Strich und von 4,58 spec. Gewicht vom Stahlberg bei Müsen (Analyse II a, b). Ein gleichfalls krystallisirtes Fahlerz von Freiberg in Sachsen hat J. Wandesleben (3) analysirt (Analyse III).

	S	Sb	As	Cu	Fe	Zn	Ag	SiO_2	Summe
I a	24,68	26,20	1,74	38,25	1,58	6,15	0,62	—	99,17
b	24,55	25,11	1,55	38,10	1,65	6,41	0,62	—	97,99
II a	25,69	20,32	5,08	38,41	2,36	6,40	0,69	0,36	99,26
b	25,35	19,11	4,94	38,41	2,20	6,60	0,69	0,36	97,66
III	27,27	17,40	2,40	42,02	8,41	1,89	0,06	—	99,45

nebst Spuren von Nickel bei I und II.

Brongniardit und Dufrénoysit. Nach A. Damour (4) krystallisirt der von ihm als neue Mineralspecies beschriebene Brongniardit (5) in dem tesseralen System angehörigen Octaëdern und ist isomorph mit dem Dufrénoysit, welcher letztere nicht, wie er früher irrig angab, im Dolomit des St. Gotthardts, sondern im Dolomit des Binnenthals in Wallis vorkommt.

Sprödglaserz. F. H. Schröder (6) bestimmte am Sprödglaserz von Andreasberg folgende Formen (bezogen auf die von Naumann gewählte Grundform, deren Neigung zu 0 P Schröder = 127°51′ bestimmte, während sich das zugehörige Prisma = 115°39′ ergab) : 0 P, $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$,

(1) Jahresber. f. 1850, 701. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 364; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 90; Pharm. Centr. 1854, 393; Instit. 1854, 251. — (3) N. Jahrb. Pharm. II, 105. — (4) Ann. Min. [5] V, 146. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1849, 726. — (6) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1854, Nr. 29; Pogg. Ann. XCV, 257.

∞P, $\infty \bar{P} 3$, $\infty \breve{P} 3$, $\infty \breve{P} 11$, $\frac{1}{4} P$, $\frac{1}{3} P$, $\frac{1}{2} P$, $\frac{2}{3} P$, P, $\frac{3}{4} \breve{P} 3$, $\breve{P} 3$, $\frac{3}{2} \breve{P} 3$, $\frac{5}{3} \breve{P} 5$, $\frac{5}{4} \breve{P} \frac{5}{3}$, $3 \breve{P} 3$, $3 \breve{P} 9$, $\frac{22}{7} \breve{P} 11$ (= $\breve{P} 4$?), $\frac{7}{2} \breve{P} 7$, $4 \breve{P} 2$, $5 \breve{P} \frac{5}{3}$, $5 \breve{P} 5$, $8 \breve{P} 4$, $15 \breve{P} 5$, $\frac{3}{2} \bar{P} \frac{9}{8}$ (= $\frac{3}{2} \bar{P}$?), $\frac{3}{2} \bar{P} 3$, $\frac{7}{5} \bar{P} \frac{7}{13}$ (= $5 \breve{P} 2$?), $3 \bar{P} 3$, $4 \bar{P} \frac{2}{3}$, $\frac{2}{3} \breve{P} \infty$, $\breve{P} \infty$, $2 \breve{P} \infty$, $4 \breve{P} \infty$, $7 \breve{P} \infty$, $\frac{15}{2} \breve{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$. Sprödglaserz.

Wasserfreie Oxyde. Brookit.

K. v. Romanowsky (1) erhielt bei der Analyse des Brookits vom Ural 94,31 Titansäure, 3,28 Eisenoxyd und 1,31 Glühverlust. Das spec. Gewicht eines durchsichtigen Krystalls fand er = 4,21 und 4,23, das eines undurchsichtigen Krystalls = 4,15 und 4,16, und dasjenige des pulverisirten Minerals = 4,20.

Titaneisenerz.

In einem schwach magnetischen körnigen Titaneisen aus dem Quarzfels des Horrsjöbergs in Elfdahlen fand J. Igelström (2) 84,24 pC. Eisenoxyd und 15,76 Titanoxyd.

Quarz (Zwillinge).

Nach F. Hessenberg (3) können die Individuen der von G. Rose (4) beschriebenen Quarzzwillinge von Reichenstein nicht nach einer auf die Flächen R senkrechten Ebene verwachsen sein, sondern die Zusammensetzungsfläche mufs einem nicht beobachteten Rhomboëder mit Polkanten von 120° entsprechen, welches als $\frac{2}{5}$ R zu bezeichnen wäre. — Die unter der Bezeichnung weifse Topase bekannten Krystalle aus dem Eklogit von der Saualpe in Kärnthen sind nach A. Kenngott (5) Quarze von der Form R . ∞ R, welche nach einer Zone von R verlängert sind. — Eigenthümlich gewundene Bergkrystalle beschrieb W. Haidinger (6). (Weifser Topas.) (Gewundene Bergkrystalle.)

Wasserhaltige Oxyde. Sassolin.

A. Kenngott (7) erhielt bei der langsamen Verdampfung einer Borsäurelösung unter den bekannten anscheinend hexagonalen oder rhombischen Blättchen einen pris-

(1) N. v. Kokscharow, Materialien zur Mineralogie Rufslands, St. Petersburg (1854), II, 79, aus d. russischen Berg-Journal (1852), I, 356. — (2) J. pr. Chem. LXIV, 62; aus Oefvers. af Acad. Förhandl. 1854, Nr. 3, 66. — (3) Jahrb. Min. 1854, 306. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 761. — (5) Wien. Acad. Ber. XIII, 479. — (6) Wien. Acad. Ber. XII, 545. — (7) Wien. Acad. Ber. XII, 26.

Sassolin. matisch ausgebildeten Krystall, welcher sich bei näherer Untersuchung als ein nach ∞ P ∞ verwachsener Zwilling zweier monoklinometrischer Individuen von der Form ∞ P . ∞ P ∞ . 0 P mit auf die scharfe Kante des Prismas aufgesetzten schiefen Endflächen erwies. Die Messung ergab ∞ P = 118°4', und ∞ P : ∞ P ∞ = 120°50'. Die Neigung von 0 P : ∞ P ∞ liefs sich nicht bestimmen, sie war jedoch nicht unter 102°. Auf den Prismenflächen zeigte sich eine feine Streifung parallel den Combinationskanten von ∞ P und 0 P.

Brucit. J. D. Dana (1) fand auf einem Handstücke von Brucit kleine deutliche Krystalle, welche er als eine Combination von zwei Rhomboëdern gleicher Ordnung R und 2 R mit der Endfläche 0 R bestimmte. Die Neigung von 0 R : R fand er = 119° bis 119°55' und die von 0 R : 2 R = 105°30', wonach er R = 82°15' und die Axe = 1,527 berechnete. Auf der Endfläche, nach welcher das Mineral spaltbar ist, besitzt dasselbe Perlmutterglanz, auf den andern Flächen starken Glasglanz.

Nadeleisenstein. (Xanthosiderit.) Nachträglich zum Bericht für 1853 erwähnen wir, dafs E. Söchting (2) in einem seidenglänzenden radialfaserigen, gelblich-braunen, für Xanthosiderit (3) ausgegebenen Eisenerz aus dem Porphyr bei Friedrichsrode nach Abzug von 3,67 pC. unlöslichen Silicates 89,17 Eisenoxyd und 10,83 Wasser fand und hiernach dieses Mineral mit Recht für Nadeleisenstein erklärte. Das spec. Gewicht bestimmte Söchting = 3,40 bis 4,17 und die Härte = 3,5. Schmid hatte letztere beim Xanthosiderit = 2,5 gefunden, wonach es zweifelhaft ist, ob das untersuchte Mineral Xanthosiderit war.

Brauneisenstein. Bei der Analyse eines Brauneisensteins von 3,878 spec. Gewicht aus Brasilien erhielt J. J. Pohl (4) folgende Resultate :

(1) Sill. Am. J. [2] XVII, 83. — (2) Zeitschr. f. d. gesammt. Naturwissensch. I, 119. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 763. — (4) Wien. Acad. Ber. XII, 96.

Brauneisenstein.

Fe_2O_3	CaO	SiO_2	SO_3	HO	Summe
84,11	0,06	0,56	0,10	14,84*	99,67

*) 0,84 bei 100° entwichen.

(Bohnerz.)

Weltzien (1) hat in seinem Laboratorium von R. Schenck mehrere Varietäten des Bohnerzes aus dem Erzrevier von Kandern analysiren lassen, wovon dasjenige aus dem Altinger Stollen bei Liel nach Walchner's früherer Analyse (2) ein Eisenoxydulsilicat sein sollte. Die Erze waren von folgenden Fundorten : I) von Auggen, II) von Heuberg, III) vom Altinger Stollen und IV) von Kandern. Keines derselben gab bei der Analyse Eisenoxydul und gelatinirte mit Säuren, und ebenso verhielt sich auch eine von Walchner selbst erhaltene Probe des von ihm analysirten Erzes.

	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_3	CaO	HO	Summe
I	71,71	6,71	13,00	0,60	8,23	100,25
II	75,50	6,85	5,80	Spur	12,98	101,13
III	68,70	7,47	11,80	Spur	11,53	99,50
IV	70,46	5,88	13,04	Spur	11,12	100,50.

Silicate im Allgemeinen.

J. F. L. Hausmann (3) hat die folgenden krystallisirten Hohofenschlacken beschrieben :

Künstliche Silicate. (Schlacken.) Kieselschmelz.

1) Eine schon früher von Koch (4) als Kieselschmelz beschriebene Schlacke, welche bei mehreren mit Holzkohlen betriebenen Hohöfen am Harz vorkommt. Sie erscheint in kleinen weifsen oder grauen, durchscheinenden hexagonalen Kryställchen, von Härte 7 und von 2,72 spec. Gew., welche prismatische oder tafelförmige Combinationen von ∞ P, 0 P und m P darstellen. Von A. Knop (I, II, III) und von Limpricht (IV) auf Hausmann's Veranlassung ausgeführte Analysen gaben folgende Resultate :

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	Summe
I	55,78	15,28	29,21	—	—	100,27
II	59,45	15,43	25,12	—	—	100,00
III	55,41	11,52	28,10	1,89	3,08	100,00
IV	54,27	9,40	29,30	1,15	6,58	100,70

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 123; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 608; J. pr. Chem. LXII, 313. — (2) Schweigg. Journ. LI, 209. — (3) J. F. L. Hausmann, Beiträge zur Kenntnifs der Eisenhohofen-Schlacken (besonderer Abdruck aus d. Studien d. Gött. Ver. berg. Freunde, 1854); im Ausz. Sill. Am. J. [2] XVIII, 421. — (4) Beiträge zur Kenntnifs krystallinischer Hüttenproducte, Göttingen 1822, S. 40 bis 81.

Künstliche Silicate. (Schlacken.) Kieselschmelz.

Nach den Analysen I und II berechnete Hausmann die Formel 3 CaO, 2 SiO_3 + Al_2O_3, 2 SiO_3 und betrachtet die Schlacke als künstlich gebildeten Beryll, in welchem die Beryllerde durch Kalk vertreten wäre. Auch die Krystallisation stimmt nach Hausmann mit der des Berylls überein, da Koch die Neigung von ∞ P : m P = 103°15′ fand, wonach m P = $\frac{3}{2}$ P des Berylls wäre. Die Schlacken III und IV enthalten nach Hausmann Pyroxensubstanz beigemengt.

Gehlenit.

2) Eine von Hausmann als künstlicher Gehlenit betrachtete Schlacke von dem Hohofen zu Holzhausen bei Homberg in Kurhessen. Sie stellt kleine durchscheinende, perlgraue, gerade rechtwinklige vierseitige Prismen von Härte 6 und von 2,876 spec. Gew. dar, für welche Hausmann nach der folgenden, von Bunsen ausgeführten Analyse die Formel 2 (3 RO, SiO_3) + Al_2O_3, 2 SiO_3 berechnete.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	KO	NaO	Summe
32,22	27,81	17,35	5,57	2,67	3,05	11,30	99,97

Pyroxen.

3) Eine Schlacke von einem mit Coaks betriebenen Hohofen zu Ougrée bei Lüttich, welche in den Formen des Pyroxens vorkommt und zuweilen ein Prisma von 115° = ∞ P $\frac{3}{2}$ zeigt. Sie hat nach einer von Montefieri Levi ausgeführten Analyse die nachfolgende procentische Zusammensetzung, welche nach Hausmann zu der Pyroxenformel führt, wenn man die Thonerde als für Kieselsäure vicarirend annimmt.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	KO	S	Summe
42,75	9,09	38,19	0,74	2,77	4,64	0,89	0,73	99,30

Feldspath.

4) Eine in dünnen, nicht näher bestimmbaren, jedoch dem Anschein nach rechtwinkelig spaltbaren, weifsen, stark glasglänzenden Prismen krystallisirte Schlacke von Härte 6 und von 2,35 spec. Gew. von dem Eisenhohofen zu Veckerhagen in Kurhessen. Sie hat nach einer von Wicke ausgeführten Analyse die Zusammensetzung eines Orthoklases, in welchem das Kali durch Kalk ersetzt wäre.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	FeO	MnO	Summe
66,2	10,4	21,0	1,9	0,1	99,6

J. Igelström (1) fand in einem blätterigen Cyanit von 3,48 spec. Gew. aus Quarzfels vom Horrsjöberg in Elfdahlen 40,02 pC. Kieselsäure, 58,46 Thonerde und 2,04 Eisenoxyd. Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3. Cyanit.

Nach G. Bischof (2) besteht das von Breithaupt beschriebene weifse Zinnerz aus Cornwallis (Stannit) wesentlich aus kieselsaurem Zinnoxyd. Weifses Zinnerz. (Stannit)

An einem Diopsidkrystall von Schwarzenstein in Tyrol fand A. Kenngott (3) ein Prisma von der Form ∞ P n, dessen Neigung im klinodiagonalen Hauptschnitt er annähernd = 153°10′ bestimmte. (Es ist hiernach wahrscheinscheinlich = ∞ P 4.) — Für einen farblosen bis graulichweifsen, durchscheinenden Diopsid von 3,186 bis 3,192 spec. Gewicht von Bathurst in Canada fand T. S. Hunt (4) folgende procentische Zusammensetzung : Wasserfreie Silicate mit Basen RO. Pyroxen. (Diopsid.)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
I	51,50	6,15	0,85	23,80	17,69	1,10	100,59
II	50,90	6,77		23,74	18,14	0,90	100,45

Der Funkit ist nach A. Kenngott (5) nichts anderes als Kokkolith, zu welchem ihn auch schon J. D. Dana (6) stellte. Das lauch- oder pistaziengrüne, durchsichtige oder kantendurchscheinende, kleinkörnige Mineral liefs an einzelnen Körnchen deutlich die Augitform erkennen, hatte die Härte 5,5 und ein spec. Gewicht von 3,325. Eine von Kalkspath durch Digestion mit Essigsäure befreite Probe gab bei einer von C. v. Hauer ausgeführten Analyse folgende Resultate : (Funkit.)

SiO_2	FeO	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
53,81	10,01	27,50	8,00	0,29	99,61

(1) J. pr. Chem. LXIV, 61, aus Oefvers. af Acad. Förhandl. 1854, Nr. 3, 66. — (2) Jahrb. Min. 1854, 846, aus d. niederrhein. Gesellsch. f. Natur- u. Heilk. 1854. — (3) Wien. Acad. Ber. XII, 701. — (4) Phil. Mag. [4] VII, 501; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 496; Pharm. Centr. 1854, 584. — (5) Wien. Acad. Ber. XII, 164; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 708. — (6) J. D. Dana, Syst. of Min., III. edit., 266.

(Jeffersonit.) Auch den Jeffersonit stellt A. Kenngott (1) übereinstimmend mit Hermann (2) zum Pyroxen.

(Augit.) Für den bekannten schönen Augit aus dem Dolerit von Sasbach am Kaiserstuhl fand E. Tobler (3) folgende procentische Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	FeO	MnO	HO	Summe
44,40	7,83	22,60	10,15	2,13	0,65	11,81	0,11	1,03	100,71

Amphibol (Hudsonit). A. Kenngott (4) hat gefunden, dafs der von J. D. Dana und von Shepard als eine Varietät des Augits bezeichnete Hudsonit (5) nach einem Prisma von 124° spaltbar ist und demnach zum Amphibol gehört.

(Nordenskiöldit.) A. Kenngott (6) zeigte, dafs der Nordenskiöldit nichts anderes als Grammatit ist. An einem Handstück von Ruscula am Onegasee, welches blafs weifslich-grüne bis gelbliche strahlig-blätterige Parthieen des Minerals in krystallinisch-körnigem Kalkstein eingewachsen enthielt, erkannte er deutlich die Spaltungsrichtungen und Winkel des Amphibols. Die Härte fand er = 5 und das spec. Gew. = 3,12. Vor dem Löthrohr schmolz das Mineral ziemlich leicht zu weifsem opakem Glas. Eine von C. v. Hauer ausgeführte Analyse, wobei das Mineral durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure vom kohlens. Kalk getrennt wurde, gab folgende, zu der bekannten Amphibolformel führende Resultate :

SiO_3	Fe_2O_3, Al_2O_3	CaO	MgO	Summe
60,78	2,63	14,12	22,46	99,99

Chrysolith (Boltonit). Shepard's (7) Boltonit ist von J. L. Smith (8) und von A. Kenngott (9) untersucht worden. Beide bestimmten die Härte = 5,5 und Smith das spec. Gew. einer

(1) Wien. Acad. Ber. XII, 26; Jahrb. Min. 1854, 604. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 740. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCI, 230; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 760; J. pr. Chem. LXIII, 470. — (4) Wien. Acad. Ber. XII, 297. — (5) Jahresber. f. 1853, 796. — (6) Wien. Acad. Ber. XII, 513. — (7) Jahresber. f. 1849, 742. — (8) Sill. Am. J. [2] XVIII, 372; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 455; Pharm. Centr. 1855, 5. — (9) Wien. Acad. Ber. XII, 508

gelblichen und zweier grünlichen Proben = 3,328 bis 3,270 und 3,208. Nach Kenngott scheint das krystallinisch-körnige, kantendurchscheinende Mineral spaltbar zu sein, und zwar nach einer Richtung, auf welcher es Perlmutterglanz zeigt, deutlicher. Zu den Analysen (Nr. I, II, III von Smith, Nr. IV und V von C. v. Hauer ausgeführt) wurde das Mineral vorher durch Digestion mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure von Dolomit gereinigt, in welchem dasselbe eingewachsen vorkommt, und Smith trennte davon unter der Loupe Theilchen von Asbest, Glimmer, Magneteisen und von einem gelblich-grünen Mineral. Chrysolith (Boltonit).

	SiO_3	MgO	FeO	Al_2O_3	CaO	Glühverlust	Summe
I	42,56	51,77	2,35	0,10	—	2,22	99,00
II	41,95	51,64	3,20	0,25	—	1,58	98,62
III	42,41	50,06	3,59		—	—	—
IV	47,07	43,11	6,38	—	3,44	—	100,00
V	46,50	43,89	6,08	—	3,53	—	100,00

Aus dem Mittel von I, II, III folgt das Sauerstoffverhältnifs von RO : SiO_3 = 1 : 1,08 = 1 : 1, entsprechend der Chrysolithformel 3 RO, SiO_3, und aus IV, V folgt dasselbe = 2,37 : 3. — Smith erklärte das Mineral mit Recht für Chrysolith, während Kenngott die Formel 5 RO, 2 SiO_3 berechnete und das Mineral wenigstens als zunächst zum Chrysolith gehörig betrachtet.

Den Fayalit aus dem Pegmatit der Mourne-mountains in Irland (Thomson's *anhydrous silicate of iron*) analysirte Delesse (1). Das Mineral zeigte zwei deutliche Spaltungsrichtungen rechtwinkelig aufeinander, war schwärzlich, von harzigem Bruch und hatte ein spec. Gew. von 4,006. (Fayalit.)

SiO_3	FeO	MnO	MgO	Al_2O_3	Summe
29,50	63,54	5,07	0,30	Spur	98,41

A. Kenngott (2) hat bei der annähernden Messung eines grofsen Chlorophyllitkrystalls gefunden, dafs dessen Winkel nahe mit denen des Cordierits übereinstimmen, wo- Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3 und RO. Chlorophyllit.

(1) Bull. de la soc. géol. [2] X, 571; Ann. min. [5] IV, 353; Instit. 1854, 51. — (2) Wien. Acad. Ber. XII, 292.

Chlorophyllit. durch die Ansicht, dafs dieses Mineral nichts anderes als in Zersetzung begriffener Cordierit sei, eine bedeutende Unterstützung erhält.

Orthit. Für einen schwarzen Orthit von 2,85 bis 2,88 spec. Gew. von der Näsgrube bei Arendal fand H. Strecker (1) folgende procentische Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CeO	CaO	MgO	CuO	HO u. CO_2	Summe
31,85	10,28	19,27	12,76	9,12	1,86	0,54	13,37	99,05

Zoisit. Eine von Kulesza (2) ausgeführte Analyse des Zoisits von der Saualpe in Kärnthen gab folgende Resultate:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	ZrO	Summe
44,00	30,97	4,92	17,77	2,00	99,66

Kulesza unternahm die Analyse auf Veranlassung von Schrötter, welcher die Gegenwart von Zirkonerde in dem Zoisit wegen dessen Zusammenvorkommen mit Zirkon vermuthet hatte. Schrötter glaubt, dafs sie für Kalk vicarire, da der Zoisit an concentrirte Schwefelsäure Zirkonerde abgab, während Zirkon nicht davon angegriffen wurde.

Idokras. Bekanntlich hat man auf Grund zahlreicher Analysen, wobei jedoch meistens auf den Oxydationszustand des Eisens keine Rücksicht genommen wurde, dem Idokras fast allgemein die chemische Constitution des Granats zugeschrieben. Indessen entsprachen einzelne Analysen nicht genau dem für die Granatformel 3 RO, SiO_3 + R_2O_3, SiO_3 vorausgesetzten Sauerstoffverhältnifs 3 : 3 : 6, und neuere von Hermann (3) ausgeführte Analysen einiger russischen Idokrase ergaben dasselbe bedeutend verschieden davon. Hermann leitete aus seinen Analysen die Formel 3 (3 RO, SiO_2) + 2 (R_2O_3, 2 SiO_2) ab, welche das Sauerstoffverhältnifs 9 : 6 : 14 voraussetzt, obgleich seine Analysen

(1) A. Strecker, das chem. Laboratorium der Univ. Christiania, (1854), 103; J. pr. Chem. LXIV, 384. — (2) Wien. Acad. Ber. XIV, 352; J. pr. Chem. LXIV, 316; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 224. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1177.

dasselbe eigentlich = 9 : 6 : 15 ergaben, wefshalb Referent die Formel (für Kieselsäure = SiO_3) 3 (3 RO, SiO_3) + 2 (R_2O_3, SiO_3) aufstellte, indem er nachwies, dafs auch eine Reihe älterer Analysen dem von Hermann gefundenen Sauerstoffverhältnifs entsprechen. Später zeigte Rammelsberg (1), dafs von den älteren Idokras-Analysen nur 4 das Sauerstoffverhältnifs 3 : 3 : 6 geben, jedoch unter der Voraussetzung, dafs alles Eisen als Oxyd vorhanden ist, während die übrigen Analysen dasselbe = 3 : 2 : 5 = 9 : 6 : 15 ergeben, wenn man das Eisen als Oxydul annimmt. Die von Rammelsberg (2) selbst ausgeführte Analyse eines Idokrases von Kongsberg, welcher gleich den von Hermann analysirten fast alles Eisen als Oxyd enthielt, ergab wieder die Granatformel. Bei der hiernach bleibenden Ungewifsheit bezüglich der chemischen Constitution des Idokrases mufsten neue Analysen von Idokrasen verschiedener Fundorte als höchst nothwendig erscheinen, und diese sind nun von Rammelsberg (3) mit gewohnter Umsicht und Genauigkeit ausgeführt worden, indem er ganz besonders auf den Oxydationszustand des Eisens Rücksicht nahm. Sie haben ergeben, dafs dem Idokras in der That die neue Formel 3 (3 RO, SiO_3) + 2 (R_2O_3, SiO_3) zukommt, welche auch von Plattner (4) als die richtigere betrachtet wurde. Die analysirten Idokrase sind folgende : Idokras.

1 a) Gelblichbrauner und 1 b) dunkelbrauner Idokras vom Vesuv, 2 a) hellgelber und 2 b) brauner Idokras vom Monzoni, 3) hellbrauner Idokras von Dognatzka im Banat, 4) Egeran von Haslau bei Eger, 5) grünlichbrauner Idokras von Egg bei Christiansand in Norwegen, 6) grüner krystallisirter Idokras von Eger in Norwegen, 7) krystallisirter grünlich-brauner Idokras von Sandford, York-County in Maine in Nordamerika, 8) grünlich-braunschwarzer krystallisirter Idokras von Tunaberg, 9) dunkelbräunlichgrüner Idokras von Wilui, 10 a u. b) grüner Idokras von Ala.

(1) Rammelsb. Handw., 4. Suppl., 252. — (2) Jahresber. f. 1849, 745. — (3) Pogg. Ann. XCIV, 92; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1854, 593; J. pr. Chem. LXIV, 305; Pharm. Centr. 1855, 19; Instit. 1855, 207. — (4) Plattner, Probirkunst mit dem Löthrohr. 3. Aufl., 197.

Idokras. Der schöne grüne Idokras von Ala (Nr. 10) zeigte unter der Loupe feine grüne Schüppchen von Chlorit oder Glimmer. Die in Kalkspath eingewachsenen Idokrase wurden als gröbliches Pulver durch Digestion mit Chlorwasserstoffsäure gereinigt. Die Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde geschah durch Ausfällen des Eisens mittelst Schwefelammonium aus der heifsen, mit Citronsäure und Ammoniak vermischten Lösung. Den Glühverlust bestimmte Rammelsberg durch Glühen in doppelten Platintiegeln, oder auf Platinblech in einer Porcellanröhre, und er betrug bei Nr. 5 1,48 bis 1,77, bei Nr. 7 1,72, bei Nr. 2, a 2,32 und bei Nr. 10, a 2,97 bis 3,02 pC. Derselbe rührt nicht, wie Hermann glaubte, von Kohlensäure allein her, wovon Rammelsberg nur Spuren fand, sondern von Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Spuren von Phosphorsäure und von der Reduction von etwas Eisenoxyd zu Eisenoxydul. Zur Bestimmung des letzteren wurde das Mineral mit Boraxsäure geschmolzen und die Lösung mit Goldchlorid behandelt. Das Titan brachte Rammelsberg als Titaneisen in Abzug, bei Nr. 5 nach der Formel 3 Fe_2O_3, 2 Ti_2O_3 und bei Nr. 7 nach der Formel Fe_2O_3, Ti_2O_3.

	Spec. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	TiO_2	Summe
1 a	3,382	37,75	17,28	4,48	37,35*	3,79	—	—	100,55
b	3,428	37,83	10,98	9,08	35,69	4,37	—	—	97,90
2 a	3,344	38,25	15,49	2,16	36,70	4,31	0,47	—	97,38
b	3,385	37,56	11,61	7,29	36,45	5,33	—	—	98,24
3	3,378	37,15	15,52	4,85	36,77	5,42	0,35	—	100,06
4	3,411	39,52	13,31	8,04	35,02	1,54	1,32	—	98,75
5	3,436	37,20	13,30	8,42	34,48*	4,22	0,31	1,51	99,44
6	3,384	37,88	14,48	7,45	34,28	4,30	—	—	98,39**
7	3,434	37,64	15,64	6,07	35,86	2,06	—	2,40	99,67
8	3,383	37,33	12,69	8,61	35,00	3,32	—	—	96,95
9	3,415	38,40	10,51	7,15	35,96	7,70	—	—	99,72
10a	3,407	37,15	13,44	6,47	37,41*	2,87	0,93	—	98,27
b	—	39,70	12,90	7,40	36,86	3,18	—	—	— †

* nebst Manganoxydul. ** nebst 0,45 Eisenoxydul. † nebst 0,40 Manganoxydul.

Es sind ferner analysirt worden : I) dunkelgrüner krystallisirter Idokras von Achmatowsk, unter Iwanow's Lei-

tung im Laboratorium des Bergdepartements in St. Petersburg, II) der Wiluit, analysirt von Jewreinow, III) der Jewreinowit, ein von Nordenskiöld in den Marmorbrüchen des Kirchspiels Mäntzälä in Finnland entdeckter hellbrauner bis farbloser krystallisirter Idokras, bemerkenswerth wegen seines Alkaligehaltes, analysirt von Iwanow (1), und IV) der von Hermann (2) als Heteromerit bezeichnete Idokras von der Schischimskaja Gora, auf Kenngott's (3) Veranlassung wiederholt von C. v. Hauer analysirt. Idokras. (Wiluit.) (Jewreinowit.) (Heteromerit.)

	Spec. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
I	3,400	38,72	11,82	15,28	—	30,98	2,65	—	—	99,45
II	3,395	37,47	18,40	7,04	0,45	32,80	3,38	—	—	99,54
III	—	37,41	20,00	4,60	—	34,20	—	1,16	1,70	99,07
IV	3,380	36,59	22,25	5,07	—	34,81	Spur	—	—	98,76*

* 0,55 Glühverlust eingerechnet.

Bei den Analysen I bis III ist nicht angegeben, ob der Oxydationszustand des Eisens berücksichtigt wurde; bei Analyse IV ist es nicht geschehen. Kenngott stellte für letzteren Idokras, wie für alle andern, auf Grund seiner Vergleichung der Sauerstoffverhältnisse der 26 bekannten früheren Analysen, die ganz neue Formel m (5 RO, 2 SiO_3) + 3 R_2O_3, 2 SiO_3 auf, wobei m sich erfahrungsmäfsig auf die Nähe von 2 beschränke. Er hält die von Hermann vorgeschlagene Trennung in zwei heteromere Specien nicht für gerechtfertigt, verstöfst jedoch eben so wohl mit seiner Formel gegen den Begriff der Mineralspecies, welcher keine Uebergänge oder Schwankungen duldet.

Die in Rufsland vorkommenden Idokrase sind von N. v. Kokscharow (4) genau beschrieben worden. Bei der häufig wiederholten Messung, namentlich eines ausgezeich-

(1) Kokscharow, Materialien u. s. w. (vgl. S. 815), I, 101. 113 u. 116; Pogg. Ann. XCIV, 110 bis 112. — (2) Jahresber. f. 1853, 799. — (3) Wien. Acad. Ber. XII, 168; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 709. — (4) Kokscharow, Materialien u. s. w. (vgl. S. 815), I, 92; Pogg. Ann. XCII, 252.

Idokras. net ausgebildeten Krystalls aus der Umgegend der Grube Poljakowsk in den Kumatschinski'schen Bergen, überzeugte sich Kokscharow zunächst, dafs die Neigung aller Flächen von P gegen die Hauptaxe gleich ist, was nach Breithaupt nicht der Fall sein sollte. Die Neigung von P : 0 P bestimmte er = 142°46′ und die Polkanten von P = 129°20′,5, jedoch behielt er den von Kupffer bestimmten Winkel von 129°21′ als Leitwinkel bei, da eine Differenz von 0′,5 in der Berechnung der Axenverhältnisse keinen bedeutenden Unterschied mache. Aufser den bekannten Formen P, $\frac{1}{3}$ P, 2 P, 3 P, P ∞, 2 P ∞, 2 P 2, $\frac{3}{2}$ P 3, 3 P 3, P 3, ∞ P, ∞ P ∞, ∞ P 2 und 0 P, welche an den russischen Idokrasen vorkommen, beobachtete Kokscharow an den Krystallen von Poljakowsk noch Abstumpfungen der Combinationskanten von 3 P 3 : ∞ P ∞, welche gegen 3 P 3 so flach, und zwar an verschiedenen Krystallen verschieden geneigt liegen, dafs sie damit fast in eine Ebene zusammenfallen, weshalb es Kokscharow als zweifelhaft betrachtet, ob dieselben selbstständigen Formen angehören. Unter diesem Vorbehalte bezeichnete er sie auf Grund sorgfältiger Messungen mit 3,03 P 3,03, 3,04 P 3,04, 3,05 P 3,05 und 3,07 P 3,07. — Einschlüsse von krystallisirtem Idokras in Opal beschrieb A. Kenngott (1).

Granat. Einen dichten splitterigen, röthlich-grauen, kantendurchscheinenden Granat von 3,543 spec. Gew., in welchem der Heteromerit (vergl. S. 825) eingewachsen vorkommt, fand C. v. Hauer (2) wie folgt zusammengesetzt :

	SiO_3	Al_2O_3	Ti_2O_3	MnO	CaO	Glühverlust	Summe
I	38,39	17,00	8,86	Spur	33,75	0,94	98,94
II	38,36	26,60		Spur	33,67	0,61	99,24

Partschin. W. Haidinger (3) hat ein bereits vor längerer Zeit von ihm selbst und auch von Breithaupt im Rutilsande von Olahpian bemerktes Mineral als eigenthümlich erkannt

(1) Wien. Acad. Ber. XII, 721. — (2) Wien. Acad. Ber. XII, 170. — (3) Wien. Acad. Ber. XII, 480.

Partschin.

und mit dem Namen Partschin bezeichnet. Der einzige bis jetzt gefundene, deutlich ausgebildete Krystall besitzt zwar ebene, aber nicht glänzende Flächen, und konnte defshalb nur annähernd gemessen werden. Er ist monoklinometrisch und stellt eine Combination der Formen $\infty P \infty . \infty P . 0 P . (\infty P \infty) . (P \infty)$ und $\frac{P}{2}$ dar. Die von Fr. Foetterle ausgeführte Messung ergab $\infty P = 91^{0}52'$, $(P \infty) = 116^{0}$, beide im klinodiagonalen Hauptschnitt, $\infty P \infty : 0 P = 127^{0}44'$, $0 P : (P \infty) = 148^{0}$, $0 P : (\infty P \infty) = 90^{0}$, $\infty P \infty : \infty P = 135^{0}56'$, $(\infty P \infty) : \infty P = 134^{0}4$ und $\infty P \infty : (\infty P \infty) = 90^{0}$, woraus sich $\alpha = 52^{0}16'$ und das Verhältnifs der Axe zur Orthodiagonale und Klinodiagonale = 0,790 : 1 : 1,224 ergiebt. Theilbarkeit ist nicht vorhanden. Das Mineral ist gelblich bis röthlichbraun, kantendurchscheinend, wenig fettglänzend, spröde, von Härte 6,5 bis 7 und von 4,006 spec. Gew. Bei der von C. v. Hauer mit verschiedenen Mineralproben ausgeführten Analyse wurden folgende Resultate erhalten :

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	HO	Summe
I	35,28	19,03	14,38	29,11	1,82 †	0,38	100,00
II	34,89	18,95	13,86	29,34	2,77		

† aus dem Verlust bestimmt.

Hauer berechnete hieraus die Granatformel 3 RO, $SiO_3 + Al_2O_3$, SiO_3, und in der That ergiebt die Analyse I das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1,15 : 1 : 2,10 = 1 : 1 : 2, wie es die Formel voraussetzt. Haidinger hält hiernach die Annahme eines Dimorphismus der Granatsubstanz für kaum vermeidlich.

Beryll.

N. v. Kokscharow (1) theilte die Resultate einer Reihe der sorgfältigsten Messungen mit, welche er an 8 ausgezeichneten russischen Beryllkrystallen ausführte. Es konnte stets das Fadenkreuz eines zweiten Fernrohrs als gespiegelter Gegenstand benutzt werden, und die Messung wurde meistens an allen gleichnamigen Kanten der

(1) Kokscharow, Materialien u. s. w. (vgl. S. 815), I, 147 u. II, 81.

Beryll. einzelnen Krystalle wiederholt, wobei sich gewöhnlich nur geringe Differenzen herausstellten, so dafs Kokscharow seine Messungen selbst als höchst genau bezeichnen konnte. Als Mittel ergab sich sehr nahe Kupffer's Messungen P : 0 P = 150°3′21″, 2 P 2 : 0 P = 135°3′33″, P = 151°5′45″ und 2 P 2 = 138°38′36″, beide in den Polkanten, 2 P 2 : P = 156°44′13″ und 2 P 2 : ∞ P = 127°45°14″. Den Polkantenwinkel von P nahm Kokscharow als Leitwinkel und berechnete daraus die Mittelkanten von P = 59°53′12″, sowie die Hauptaxe = 0,49886. Als an den russischen Beryllen vorkommend zählt Kokscharow folgende Formen auf : P, $\frac{2}{3}$ P, 2 P, $\frac{15}{2}$ P, P 2, 2 P 2, 2 P $\frac{4}{3}$, 3 P $\frac{3}{2}$, 8 P $\frac{8}{7}$, 12 P $\frac{12}{11}$, ∞ P $\frac{3}{2}$, ∞ P, ∞ P 2, 0 P, sowie zwei nicht näher bestimmbare Pyramiden zweiter Ordnung. Die Form 12 P $\frac{12}{11}$ fand sich mit der öfters vorkommenden Form 3 P $\frac{3}{2}$ zusammen an einem Krystall von Mursinka in der Gegend von Katharinenburg. Die Werthe 12 und $\frac{12}{11}$ hält Kokscharow für richtig, da die Resultate der Messung mittelst des gewöhnlichen Reflexionsgoniometers mit der Rechnung nahe stimmen. Zwei in der Sammlung von P. A. Kotschubey befindliche Krystalle von demselben Fundorte sind hemimorph. Der erste trägt an dem einen Ende von ∞ P nur 0 P, am andern 0 P . P . 2 P 2; der zweite am einen Ende dieselben Formen, am andern 0 P, 2 P 2, und zwar die letztere Form hemiëdrisch. Aufserdem finden sich an diesem Ende die auch an andern Krystallen beobachteten Flächen einer sehr stumpfen Pyramide, welche nach einer annähernden Messung $\frac{1}{12}$ P sein würde. — Das spec. Gew. des Berylls fand Kokscharow im Mittel = 2,6 bis 2,8. — Bei der Messung des russischen Smaragds erhielt Kokscharow dieselben Winkel wie am Beryll.

(Goshenit.) J. W. Mallet (1) erhielt folgende Resultate bei der

(1) Sill. Am. J. [2] XVII, 180; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 190; Pharm. Centr. 1854, 446; Instit. 1854, 348.

Analyse eines Berylls, des Goshenits, von Goshen in Massachusetts, dessen spec. Gew. er = 2,813 bestimmte : (Goshenit.)

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	BeO	Summe
66,97	17,22	2,03	Spur	12,91	99,13

Nach N. v. Kokscharow (1) kommen an den russischen Skapolithen die Formen P, 3 P, P ∞, 3 P 3, ∞ P, ∞ P 2, ∞ P ∞ und 0 P vor, und es treten die Formen 3 P 3 und ∞ P 2 an den Skapolithen vom Flusse Slüdianka in der Umgegend des Baikal-Sees, wie auch Auerbach fand, hemiëdrisch auf, ebenso an den Skapolithen von Hirwensalo in Finnland. An einem gut spiegelnden Krystall vom Slüdianka fand er P : ∞ P unter 121°50′½ geneigt. Die Messung mehrerer vorzüglich ausgebildeter Mejonite vom Monte-Somma ergab P in den Polkanten = 136°10′53″ und in den Polecken = 116°18′, P : P ∞ = 158°5′50″, 3 P 3 = 150°15′ in den normalen und = 137°25′ in den diagonalen Polkanten. Am Mizzonit (2) bestimmte Kokscharow die Polkanten = 135°57′55″ und P : 0 P = 128°38′¾, so wie ferner am Sarkolith P ∞ : 0 P = 138°29′½. Skapolith. (Mejonit.) (Mizzonit.) (Sarkolith.)

G. Jenzsch (3) erhielt bei einer im Laboratorium von H. Sainte-Claire Deville ausgeführten Analyse des Weifsigits (4) folgende Resultate : Weifsigit.

SiO_3	Al_2O_3	MgO	KO	NaO,LiO	Glühverlust	Summe
64,5	17,0	0,9	14,6	2,2 *	0,8	100,0

* aus dem Verlust bestimmt.

Jenzsch betrachtet die Analyse als nicht zuverlässig genug zur Berechnung einer Formel, da sie mit zu wenig Material ausgeführt wurde. Er beschreibt jetzt das Mineral als rhombisch-hemiëdrisch (hemi-domatisch nach Breithaupt). Spaltungsrichtungen und Zwillingsbildung sollen denen mehrerer Feldspathe analog sein, jedoch immer in entgegen-

(1) Kokscharow, Materialien u. s. w. (vgl. S. 815), II, 82. — (2) Jahresber. f. 1852, 857. Hier steht Polkante verwechselt mit Polecke in Folge falscher Bezeichnung der Figuren 17 u. 18 auf Tab. II in Pogg. Ann., Ergänzgsbd. III. — (3) Bull. soc. géol. [2] XI, 492; Jahrb. Min. 1854, 405. — (4) Jahresber. f. 1853, 808.

Weifsigit. gesetzten Richtungen, so dafs die kleine Diagonale des Weissigits der grofsen Diagonale der Feldspathe entspreche. Die Spaltungsrichtungen liegen nach $+ \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$ und nach einem Prisma ∞P von ungefähr 118°, und die Zusammensetzungsfläche sei parallel $\infty \bar{P} \infty$. Jenzsch hat die Neigung von $+ \breve{P} \infty$ zu den Flächen von ∞P nicht angegeben, was man um so mehr vermifst, als die beigegebene Zeichnung eines Zwillings von $\infty P . + \breve{P} \infty$ den Eindruck von zwei in paralleler Stellung nach $\infty P \infty$ verwachsener Adularkrystalle $\infty P . 0 P$ macht und überdies die Analyse das Sauerstoffverhältnifs von $RO : Al_2O_3 : SiO_3 = 1{,}09 : 3 : 12{,}91$ ergiebt (NaO und LiO zu gleichen Theilen angenommen), wonach das Mineral in der That am Ende nichts anderes als Feldspath ist.

Andesin. Nach Ch. Sainte-Claire Deville (1) wäre der Andesin nichts anderes als theilweise zersetzter Oligoklas. Viele von ihm untersuchte Handstücke des Porphyrs von Marmato, aus der Mineraliensammlung des *Collége de France*, brausten mit Säuren und enthielten 3,5 bis 5 pC. kohlens. Kalk. Drei Proben durch Handscheidung sorgfältigst gereinigten Feldspaths (2) aus diesem Porphyr gaben bei der Analyse die neben I, II, III stehenden Resultate :

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	Glühverlust	Summe
I	63,85	24,05	5,04	0,38	5,04	0,88	0,76	100,00
II	60,69	26,04	3,89	0,85	5,32	1,01	2,20	100,00
III	58,11	28,16	5,35	1,52	5,17	0,44	1,25	100,00
IV	63,50	22,10	0,30	1,80	8,90	3,40	—	100,00

Aus I berechnete Deville das Sauerstoffverhältnifs von $RO : Al_2O_3 : SiO_3 = 0{,}96 : 3 : 8{,}86$, aus $II = 0{,}72 : 3 : 7{,}78$ und aus $III = 0{,}79 : 3 : 6{,}89$. Der Feldspath Nr. I, von 2,61 spec. Gew., war den äufseren Eigenschaften nach noch nicht zersetzt, Nr. II, von 2,62 spec. Gew., gab 1,4 pC. kohlens. Kalk, und Nr. III, von Cucurusape bei Marmato, brauste mit Säuren nicht. — Hierher gehört nach

(1) Ann. ch. phys. [3] XL, 283. — (2) Jahresber. f. 1853, 809.

Deville auch der Feldspath (*Ryakolith?*) des dem Trachyt von Teneriffa ähnlichen Gesteins vom Laacher See, in welchem der Hauyn vorkommt. Eine auf Deville's Veranlassung von Fouqué ausgeführte Analyse gab die oben neben Nr. IV stehenden Resultate, aus welchen Deville das Sauerstoffverhältnifs von RO : Al_2O_3 : SiO_3 = 1 : 2,8 : 9,1 berechnete. Das spec. Gew. war = 2,56. Da das Mineral gleich dem von Teneriffa (1) mehr Kali enthält, als der schwedische Oligoklas, leichter ist und rechtwinkelig spaltbar zu sein scheint (Ryakolith ist rechtwinkelig spaltbar), so hält es Deville für möglich, dafs beide sich zu einander verhalten wie Albit und Orthoklas. Ryakolith?

Auch der *Vosgit* (2) ist nach Ch. Sainte-Claire Deville (3) keine selbstständige Mineralspecies, sondern in Zersetzung begriffener Labrador. Er schliefst dies aus den von Delesse selbst ausgeführten Analysen, so wie daraus, dafs Proben des Minerals aus dem Porphyr von Ternouay gegen 4 pC. Glühverlust erlitten und an Essigsäure viel Kalk abgaben. Ebenso zeigte die Analyse des von ihm hierher, von Rammelsberg (4) zum Andesin gestellten Feldspaths vom Esterellgebirge, dafs derselbe eine von aufsen nach innen fortschreitende Zersetzung erlitten hat, wobei ein Theil der Kieselsäure und der Basen fortgeführt wurde und ein Theil des Kalks sich als kohlens. Kalk im äufseren Theil der Krystalle absetzte. Zu Analyse I dienten ganze Krystalle, zu II blofs der innere und zu III blofs der äufsere Theil derselben. Vosgit.

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	Glühverlust	Summe
I	59,07	26,67	7,96	0,58	4,95	Spur	0,77	100,00
II	57,01	28,05	7,53	0,39	5,47	0,12	1,43	100,00
III	52,40	24,78	15,02	0,51	5,10	0,14	2,05	100,00

Aus dem äufseren Theil von III zog verdünnte Chlorwasserstoffsäure 2,6 pC. kohlens. Kalk aus. Aus I be-

(1) Jahresber. f. 1853, 808. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1183. (3) Ann. ch. phys. [3] XL, 271. — (4) Jahresber. f. 1853, 809.

rechnete Deville das Sauerstoffverhältnifs von RO : Al_2O_3 : SiO_3 = 0,90 : 3 : 7,43, aus II = 0,84 : 3 : 6,78, und aus III = 1,41 : 3 : 7,05.

Anorthit. Für einen Anorthit von 2,73 spec. Gew. von der Insel St. Eustache fand Ch. Sainte-Claire Deville (1) folgende Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	Summe
45,8	35,0	17,7	0,9	1,0*	100,4

* In der Originalabhandlung steht irrthümlich 8,0.

Clintonit. G. J. Brush (2) analysirte den Clintonit von Amity in New-York. Das Mineral war kupferroth, von Härte 5,5 und von 3,148 spec. Gew. Vor dem Löthrohr wurde es undurchsichtig und verlor die Farbe ohne zu schmelzen. Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wurde es vollständig zersetzt. Zur Bestimmung eines etwaigen Eisenoxydulgehaltes geschah die Zersetzung in einer Atmosphäre von Kohlensäure.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	ZrO	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
I	20,24	39,13	3,27	0,75	13,69	20,84	1,14	0,29	1,04	100,39
II	20,13	38,68	3,48	0,68	13,35	21,65	1,14	0,29	1,05	100,45
Mittel	20,18	38,90	3,37	0,71	13,52	21,24	1,14	0,29	1,04	100,39

Nach Abzug von 0,35 Kieselsäure zur Berechnung von Zirkon, welcher dem Mineral sichtlich beigemengt ist, ergiebt sich aus dem Mittel beider Analysen das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 1,52 : 0,847 = 4 : 6 : 3,39, wonach Brush die Formel RO, SiO_3 + 3 RO, 2 R_2O_3 aufstellte, indem er an die Verwandtschaft des Minerals mit dem Xanthophyllit und Disterrit erinnerte. J. D. Dana (3) machte aufmerksam darauf, dafs diese drei Mineralien das Sauerstoffverhältnifs von RO + R_2O_3 : SiO_3 = 3 : 1 haben.

(1) Ann. ch. phys. [3] XL, 286. — (2) Sill. Am. J. [2] XVIII, 407; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 462; Pharm. Centr. 1855, 9. — (3) Vgl. Sill. Am. J. [2] XVIII, 129.

Einaxiger Glimmer. (Biotit.)

Den bereits von J. L. Smith und G. J. Brush (1) analysirten Biotit von Greenwood-Furnace hat auch C. v. Hauer (2) analysirt (I), und einen dunkellauchgrünen Glimmer von 3,96 spec. Gew. aus Granitit von Haindorf in Schlesien (II) analysirte B. Illing (3).

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
I	40,21	19,09	7,96	20,83	1,55	21,15	5,22	0,90	2,89	98,97
II	36,98	20,25	—	—	2,96	6,16	8,52	5,44	—	101,14

Aus I ergiebt sich das Sauerstoffverhältniſs von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 3 : 3,39 : 6,42, nach welchem sich nicht wohl eine andere, als die auch von Smith und Brush angenommene Granatformel ableiten läſst; Kenngott berechnete jedoch die Formel 8 (3 RO, SiO_3) + 9 (R_2O_3, SiO_3), und suchte nachzuweisen, daſs die allgemeine Formel der Biotite = m (3 RO, SiO_3) + n (R_2O_3, SiO_3) sei. Aus Analyse II ergiebt sich obiges Sauerstoffverhältniſs = 1,13 : 1 : 2,07 = 1 : 1 : 2, wonach dieser Glimmer ein Biotit sein dürfte, in welchem die Magnesia gröſstentheils durch Eisenoxydul ersetzt wäre.

Zweiaxiger Glimmer.

J. Grailich (4) erklärt die Schwankungen, welche die Glimmer in den Winkeln der optischen Axen zeigen, aus der Annahme, daſs bei den Mineralien überhaupt einer stufenweisen und unmerklich fortschreitenden Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung, wobei jedoch das chemische Schema der Species unverändert bleibe, geringe und nach dem Mohs'schen Begriff der Reihen wachsende Wandlungen in der äuſseren Erscheinung entsprechen. Dergleichen Wandlungen sollen bei den Glimmern vorzugsweise die Hauptaxe treffen und somit innerhalb der Grenzen einer Species bedeutende Abweichungen in den Abmessungen der Grundgestalt herbeiführen [vgl. Humit (5)], mit

(1) Jahresber. f. 1853, 812. — (2) Wien. Acad. Ber. XII, 492. — (3) Bericht über d. 3. Generalvers. d. Clausthal. naturwissensch. Vereins Maja, 1854, 10. — (4) Wien. Acad. Ber. XII, 536. — (5) Jahresber. f. 1852, 878.

Zweiaxiger Glimmer.

welchen ihrerseits wiederum die Veränderungen in den Winkeln der optischen Axen im Zusammenhang stehen. Die Aenderungen der Hauptaxe könne man bei den Glimmern wegen den Spaltungsrichtungen nicht bemerken, jedoch könne man aus geringen Aenderungen der Nebenaxen auf bedeutende Aenderungen der Hauptaxe schliefsen. Als Beleg hierzu führte Grailich einen Glimmer aus Granit von Kuschwoda in Süd-Böhmen an, in welchem er zwei Glimmerarten mit um 6° bis 8° verschiedenen Prismenwinkeln in paralleler Stellung verwachsen fand, einen weifsen mit Winkeln der optischen Axen von 70° bis 76°, und einen braunen optisch-einaxigen, oder mit Winkeln von höchstens 2°. — Grailich's Beobachtung ist von hohem Werth, insofern sie lehrt, dafs Gemenge von verschieden krystallisirten und wohl auch verschieden chemisch zusammengesetzten Glimmern vorkommen, wovon der eine offenbar als Verunreinigung des andern erscheint, und hieraus dürften die beobachteten Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung der Glimmer richtiger zu erklären sein, als durch die Annahme einer den Begriff der Mineralspecies gänzlich umstofsenden Heteromerie.

N. v. Kokscharow (1) hat nachgewiesen, dafs auch der bekannte schöne zweiaxige Glimmer vom Vesuv, ungeachtet seiner entschieden monoklinometrischen Ausbildung, dem rhombischen Krystallsystem beigezählt werden mufs, da die bisher als positive und negative Hemipyramiden betrachteten Formen sich als hemiëdrisch auftretende Glieder einer rhombischen Krystallreihe bezeichnen lassen, deren Hauptaxe normal auf der Hauptspaltungsrichtung steht und (dies der stärkste Beweis) nach dem Gesetz des Arragonits verbundene Drillinge vorkommen, an welchen die Spaltungs-

(1) Petersb. Acad. Ber. XIII, 149; Mélanges physiques et chim. II, 161; Pogg. Ann. XCIV, 212; Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst., V. Jahrg., 1854, 868; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 80; Compt. rend. XXXIX, 1185; Instit. 1854, 435.

flächen der einzelnen Individuen in eine und dieselbe Ebene fallen (1). Die Messung eines gut spiegelnden Krystalls mit den Flächen M(m), o(r), P(c), h(b) und t(e) (2) ergab sehr nahe übereinstimmend mit den Messungen von Phillips und G. Rose o : o = 122°50',5, o : P = 106°53',75, o : M = 154°29',5, M : M = 120°44',5, M : P = 98°38' und M : h = 119°37',5, wonach Kokscharow die Form o = P, M = 2 P, P = 0 P, h = ∞P̄∞ und t = ⅜ P̆∞ bezeichnete und von dem Winkel o : P ausgehend das Verhältnifs der Axe zur Makrodiagonale und Brachydiagonale = 1,646 : 1 : 0,577 berechnete. Er machte dabei aufmerksam darauf, dafs hiernach ∞P genau = 120° und 60° sei und die Basis der Combination ∞P . ∞P̆∞, oder ∞P . ⅜P̄∞ ein regelmäfsiges Sechseck bilde. Zweiaxiger Glimmer.

Ueber die künstliche Bildung von Glimmern hat K. C. v. Leonhard (3) Mittheilungen gemacht. Künstliche Glimmerbildung.

C. v. Hauer (4) analysirte auf Kenngott's Veranlassung den Karpholith, wobei besonders auf den Oxydationszustand des Eisens und Mangans Rücksicht genommen wurde. Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3. Karpholith.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	Glühverlust	Summe
36,15	19,74	9,87	20,76	2,56	11,35	100,43

Der Kalk stammt nach Kenngott von beigemengtem Flufsspath her, dessen Fluorgehalt demnach in dem Glühverlust mit inbegriffen ist. Nach der hiernach erforderlichen Correction des Wassergehaltes auf 10,19 pC. berechnete Kenngott die Formel 3 HO, R_2O_3 + R_2O_3, 2 SiO_3 (= 2 (R_2O_3, SiO_3) + 3 HO). — Da die Analyse das Sauerstoffverhältnifs von R_2O_3 : SiO_3 : HO = 2,89 : 3 : 1,41 giebt und das Mineral nur lufttrocken war, so dürfte wohl die Formel R_2O_3, SiO_3 + HO die richtigere sein.

(1) Jahresber. f. 1851, 783. — (2) Die eingeklammerten Buchstaben sind die von Phillips gebrauchten. Vgl. W. Phillips element. introduct. to Min., new edit. by Brooke u. Miller (1852). — (3) Jahrb. Min. 1854, 129. — (4) Wien. Acad. Ber. XII, 505.

Pyrophyllit.

F. A. Genth (1) erhielt die nachfolgenden Resultate bei der Analyse des Pyrophyllits von Chesterfield in Süd-Carolina :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	HO	Summe
I	64,82	28,48	0,96	0,33	0,55	5,25	100,39
II	66,01	28,52	0,87	0,18	0,23	5,22	101,03

Anauxit.

C. v. Hauer (2) erhielt bei der Analyse eines über Chlorcalcium getrockneten weifsen Anauxits von 2,372 bis 2,376 spec. Gew. die folgenden procentischen Resultate, aus welchen er die Formel Al_2O_3, 3 SiO_3 + 3 HO berechnete :

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	HO	Summe*)
I	62,20	23,82	1,00	12,40	99,42
II	62,41	24,65	0,65	12,28	99,99

*) Nebst Spuren von Eisenoxydul und Magnesia.

Orangit.

H. Dauber (3) hat unter den Exemplaren von Orangit in der Sammlung des Dr. Krantz in Bonn einen etwa 10 Millimeter dicken Krystall dieses Minerals gefunden und durch Messung mittelst des Anlegegoniometers nachgewiesen, dafs derselbe hinsichtlich seiner Winkel mit dem Feldspath übereinstimmt, mit dessen gewöhnlichster Form (∞ P ∞) . ∞ P . 2 P ∞ . 0 P . (P ∞) er auch die Ausbildungsweise gemein hat. Dauber erklärt ihn deshalb für eine Pseudomorphose nach Feldspath.

Wolkonskoït.

Eine schon früher unter Iwanow's Leitung im Laboratorium des Departements des Bergwesens in St. Petersburg ausgeführte Analyse des Wolkonskoïts hat Kokscharow (4) mitgetheilt.

SiO_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	Mn_2O_3	HO	Summe
36,84	18,85	17,85	3,50	1,39	Spur	22,46	100,89

(1) Sill. Am. J. [2] XVIII, 410; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 466; Pharm. Centr. 1855, 10. — (2) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst., V. Jahrg., 1854, 83; J. pr. Chem. LXIII, 36; Jahrb. Miner. 1854, 697. — (3) Pogg. Ann. XCII, 250. — (4) Kokscharow, Materialien u. s. w. (vgl. S. 815), I, 115. Vgl. Jahresber. f. 1852, 864.

Wasserhaltige Silicate mit Basen RO. Zinkglas.

Bei genauerer Durchsicht einer für die Mineralienhandlung von Dr. Krantz in Bonn angekommenen Sendung Kieselzinkerze vom Altenberg bei Aachen fand H. Dauber (1) die bisher noch nicht beobachteten Formen $\frac{1}{3}\bar{P}\infty$, P (die von G. Rose und Naumann angenommene hypothetische Grundgestalt), $\frac{1}{4}$ P, $\frac{3}{2}$ P, $2\bar{P}\frac{3}{2}$ und $\frac{1}{3}\breve{P}4$. P erschien als Zuschärfung der brachydiagonalen Polkanten von $2\breve{P}2$ am antilogen Krystallende, an welchem sich aufser diesen beiden Formen nur zuweilen noch $2\bar{P}2$ fand. Dauber benutzte die schönen Krystalle zu einer Reihe von Messungen unter Anwendung des Fernrohrs, aus welchen er den Complementwinkel von $\bar{P}\infty : 0P = 31^{0}26'$ und von $\breve{P}\infty : 0P = 25^{0}29'$ als der Wahrheit am nächsten kommend ableitete und hiernach das Verhältnifs der Axe zur Makrodiagonale und Brachydiagonale = 1 : 2,097 : 1,632 bestimmte.

Okenit.

C. v. Hauer (2) analysirte aufsen krummschaligen, innen strahlig-faserigen, kantendurchscheinenden Okenit :

	SiO_3	CaO	MgO	HO	Summe
I	54,80	27,31	Spur	18,05*)	100,16
II	54,82	27,16	—	18,03	100,01

*) 3,67 pC. bei 100°, der Rest beim Glühen ausgetrieben.

Die Analyse ergiebt nach Abzug des bei 100° entwichenen Wassers das Sauerstoffverhältnifs von CaO : SiO_3 : HO = 1 : 3,721 : 1,638 = 12 : 3 : 5, der bekannten Formel 3 CaO, 4 SiO_3 + 6 HO bis auf den Wassergehalt entsprechend, wonach das Mineral beim Trocknen etwas Krystallwasser verloren hat.

Chloropal (Unghwarit).

A. Kenngott (3) hat den Chloropal von Unghwar in Ungarn genauer untersucht und C. v. Hauer veranlafst, eine Analyse davon zu machen. Das Mineral ist gras- bis zeisiggrün, schwach wachsartig glänzend bis schimmernd, an den Kanten schwach durchscheinend, giebt grünlich-

(1) Pogg. Ann. XCII, 245. — (2) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. V. Jahrg., 1854, 190. — (3) Wien. Acad. Ber. XII, 161; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 708.

Chloropal (Unghwarit). weifsen Strich, hat die Härte 2,5 bis 3 und ein spec. Gew. von 2,10 bis 2,16. An der Luft färbt es sich braun, in Folge der höheren Oxydation des darin enthaltenen Eisenoxyduls. Vor dem Löthrohr ist es unschmelzbar, giebt im Glasrohr erhitzt Wasser und wird braun bis schwarz. Von Chlorwasserstoffsäure wird es unter Abscheidung pulverförmiger Kieselsäure zersetzt. Die Analyse des lufttrockenen Minerals ergab folgende Resultate:

	SiO_3	FeO	CaO	HO	Summe
I	58,12	21,27	0,66	20,27	100,32
II	57,40	20,44	2,88	19,28	100,00

Kenngott berechnete hiernach die Formel FeO, HO + 2 (SiO_3,HO). Da die früheren von Brandes, Biewend und Kobell (1) ausgeführten Analysen auf 1 (FeO, HO) 1 bis 4 Aeq. SiO_3, HO ergeben hatten, so schreibt Kenngott dem Mineral die allgemeine Formel FeO, HO + m (SiO_3, HO) zu.

Apophyllit. J. L. Smith (2) erhielt bei der Analyse eines sehr feinblättrigen Apophyllits von 2,37 spec. Gew. vom Obersee die folgenden Resultate :

SiO_3	CaO	KO	Fl	HO	Summe
52,08	25,30	4,93	0,96	15,92	99,19

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3 und RO. Skolezit. W. J. Taylor (3) analysirte unter Genth's Leitung ein von diesem als Skolezit bestimmtes strahliges, aus Ostindien stammendes Mineral :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	KO	HO	Summe
46,87	25,32	13,80	0,45	0,13	13,46	100,03

(Harringtonit). Auf Kenngott's (4) Veranlassung analysirte C. v. Hauer den Harringtonit aus der Grafschaft Antrim und erhielt dabei folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO	HO	Summe
45,07	26,21	11,32	3,75	14,34*	100,69

*) 1,41 pC. bei 100°, der Rest beim Glühen entwichen.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1186. — (2) Sill. Am. J. [2] XVIII, 380; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 461; Pharm. Centr. 1855, 7. — (3) Sill. Am. J. [2] XVIII, 410; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 467; Pharm. Centr. 1855, 10. — (4) Wien. Acad. Ber. XII, 293.

Das hieraus sich ergebende Sauerstoffverhältnifs von RO : Al_2O_3 : SiO_3 : HO ist = 1,05 : 3,07 : 6 : 2,88, also wie es die Formel des Skolezits voraussetzt. Kenngott betrachtet das Mineral als zum Mesolith gehörig, den er für eine selbstständige Species hält. Ob das Mineral pyroelectrisch sei, oder nicht, wurde, wie es scheint, nicht untersucht. (Harringtonit.)

E. Tobler (1) analysirte unter Weltzien's Leitung das bisher für Natrolith gehaltene, auf Klingstein aufsitzende Mineral von Oberschaffhausen am Kaiserstuhl. Die Härte bestimmte er = 6, das spec. Gewicht = 2,246. Brevicit.

SiO_3	Al_2O_3	NaO	KO	CaO	MgO	HO	Summe
43,08	29,21	12,55	0,71	3,15	0,39	11,00	100,09

Weltzien berechnete hiernach die Formel 3 RO, 2 SiO_3 + 3 (Al_2O_3, SiO_3) + 6 HO und hält das Mineral für Brevicit.

Als Wilsonit bezeichnete T. S. Hunt (2) ein rosenrothes, glasglänzendes, durchscheinendes Mineral, welches mit Diopsid, Glimmer und Kalkspath zusammen, wahrscheinlich in Kalkstein eingewachsen, in Bathurst in Canada vorkommt. Nach E. C. Chapman gehört dasselbe dem monoklinometrischen System an und hat drei Spaltungsrichtungen, zwei vollkommene nach ∞ P ∞ und (∞ P ∞) und eine nach 0 P, welche gegen ∞ P ∞ unter 110° bis 115° geneigt ist. Auf den Spaltungsflächen zeigt es Perlmutterglanz. Die Härte ist = 3,5 und das spec. Gewicht = 2,765 bis 2,776. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht und unter Aufschäumen zu Email, und von Chlorwasserstoffsäure wird es unter Abscheidung von pulverförmiger Kieselsäure zersetzt. Die Analyse gab folgende Resultate: Wilsonit.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I	42,90	28,10		6,94	3,99	8,27	0,95	9,00	100,15
II	43,00	27,80	0,70	6,72	3,83	8,27	0,95	9,40	100,67
III	43,55	27,94	0,20	6,50	3,81	8,37	1,45	8,61	100,43

(1) Ann. Ch. Pharm. XCI, 229; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 469; Pharm. Centr. 1854, 760. — (2) Phil. Mag. [4] VII, 499; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 495; Pharm. Centr. 1854, 584.

Wilsonit.

Hunt hat keine Formel berechnet. Aus Analyse II ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 1,15 : 3 : 5,18 : 1,90 = 1 : 3 : 5 : 2$, welches dasjenige des Brevicits ist, von welchem sich das Mineral jedoch durch den bedeutenden Kali- und Magnesiagehalt unterscheidet.

Natrolith (Galaktit).

A. Kenngott (1) untersuchte ein in dem k. k. Hof-Mineralien-Cabinet zu Wien befindliches und als Galaktit von Kilpatrik und von Bishoptown in Schottland bezeichnetes Mineral, dessen schon früher Glocker (2) als einer zweifelhaften Mineralspecies erwähnte. Dasselbe ist neben Kalkspath in einem Mandelstein eingewachsen und bildet spröde, weifse, zum Theil röthlich-weifse, wenig glänzende, kantendurchscheinende, lange lineare Krystalle, welche zu concentrisch-strahligen Parthieen verbunden sind. Die Krystalle, deren Form nicht genauer bestimmbar ist, sind nach einem Prisma von nahe 91° vollkommen spaltbar, auf den Spaltungsflächen perlmutterglänzend, auf den muschligen Bruchflächen glasglänzend. Ihre Härte ist = 4,5 bis 5, ihr spec. Gewicht = 2,21. — Im Glasrohr erhitzt giebt das Mineral Wasser, und vor dem Löthrohr schmilzt es leicht und ruhig zu farblosem blasigem Glas. Von Chlorwasserstoffsäure wird es vollkommen gelöst, und die Lösung gelatinirt beim Erwärmen. Die von Hauer ausgeführte Analyse gab im Mittel aus drei sich ergänzenden Bestimmungen folgende Resultate:

SiO_3	Al_2O_3	CaO	KO	NaO	HO	Summe
46,99	26,84	4,36	0,45	9,68	11,05*	99,37

* wovon 0,49 pC. bei 100°, der Rest beim Glühen ausgetrieben wurde.

Kenngott berechnete hiernach die Formel $2(RO, Al_2O_3) + 5(HO, SiO_3)$ und betrachtet das Mineral als eine selbstständige Species. Aus der Analyse folgt jedoch das Sauerstoffverhältnifs von $RO : Al_2O_3 : SiO_3 : HO = 0,91 : 3 :$

(1) Wien. Acad. Ber. XII, 289. — (2) Glocker, Synopsis gen. et spec. min. 176.

5,96 : 2,24, und das Mineral dürfte sowohl hiernach, als auch nach seinen physikalischen Eigenschaften nichts anderes sein, als ein kalkhaltiger Natrolith, oder ein Gemenge von diesem mit Skolezit.

Nach J. D. Dana (1) ist Cleaveland's Haydenit von Jones' Falls in Maryland nichts anderes, als eine eisenhaltige, in Skalenoëdern krystallisirte Varietät des Chabasits. Den Winkel der längeren Polkanten des Skalenoëders bestimmte er = 175° bis 176° und den Winkel der kürzeren Polkanten = 97° bis 98°, wonach er das Skalenoëder als $\frac{4}{5} R^{\frac{10}{9}}$ bezeichnete. Chabasit (Haydenit).

J. D. Whitney (2) erhielt bei der Analyse des Algerits (3) 52,09 pC. Kieselsäure, 18,63 Thonerde, 8,22 phosphors. Kalk, 4,41 kohlens. Kalk und 6,68 Wasser. Der Rest soll Kali und Natron gewesen sein. Whitney betrachtet hiernach den Algerit mit Dana als zersetzten Skapolith, wogegen T. S. Hunt (4) mit Recht einwendet, dafs dies aus der unvollständigen Analyse eines offenbar mit Apatit, Kalkspath und nach Whitney's eigener Angabe auch mit Glimmer gemengten Handstücks nicht gefolgert werden könne. Algerit.

Nach einer von H. Dauber (5) ausgeführten krystallographischen Untersuchung des Kataplejits gehört dieses Mineral nicht, wie Weibye (6) glaubte, dem monoklinometrischen, sondern dem hexagonalen Krystallsystem an. Die untersuchten kurzen Krystalle aus der Sammlung von Krantz waren Combinationen von ∞ P . 0 P . ½ P . P . 2 P und zeigten deutliche Spaltbarkeit nach ∞ P, minder deutliche nach P und undeutliche nach ½ P. Die Messung ergab den Complementwinkel von P : 0 P im Mittel = 57°19',6, von P : ∞ P = 32°31' bis 32°45' und von ½ P : 0 P Kataplejit.

(1) Sill. Am. J. [2] XVII, 82. — (2) Sill. Am. J. [2] XVII, 207; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 169; Pharm. Centr. 1854, 446; Instit. 1854, 348. — (3) Jahresber. f. 1849, 762; f. 1850, 737 u. f. 1853, 823. — (4) Sill. Am. J. [2] XVII, 351; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 378. — (5) Pogg. Ann. XCII, 239. — (6) Jahresber. f. 1850, 788.

$= 38^{\circ}22'$. Aus dem Winkel von P : 0 P, welchen Dauber als Leitwinkel nahm, ergiebt sich die Hauptaxe = 1,394.

Saponit (Thalit).

F. A. Genth (1) gelangte bei der Untersuchung des Thalits zu denselben Resultaten, wie J. L. Smith (2), wonach dieses Mineral nichts anderes als Saponit ist. Zwei unter seiner Leitung von E. Reakirt (I) und von P. Keyser (II) ausgeführte Analysen ergaben folgende procentische Zusammensetzung, übereinstimmend mit der von Smith gefundenen:

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO
I	44,07	4,72	1,70	8,75	21,49	—	—	19,96
II	44,66	7,79		26,60		0,16	0,12	—

Amorpher Chalilit.

C. v. Hauer (3) erhielt bei der auf Kenngott's Veranlassung ausgeführten Analyse des den krystallinischen Chalilit (4) begleitenden amorphen Minerals folgende Resultate:

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	Summe
44,11	10,90	1,05	6,74	13,01	24,07	99,88

nebst Spuren von Mangan und Kali.

Kenngott berechnete hiernach die Formel [4 (Mg, CaO . HO) + 3 HO . 2 SiO_3] + [3 HO . Al_2O_3 + 3 HO . 2 SiO_3] und stellt das Mineral neben Pinguit, Pimelit und Stolpenit.

Aus der Analyse folgt das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 1 ; 0,69 : 3,19 : 2,92 = 4 : 3 : 12 : 12, woraus die Formel 2 (2 RO, SiO_3) + Al_2O_3, 2 SiO_3 + 12 HO folgt.

Sordawalit.

Für den Sordawalit fand J. Wandesleben (5) folgende Zusammensetzung:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	PO_5	Summe
47,70	16,65	21,82	10,21	2,26	98,14

(1) Sill. Am. J. [2] XVII, 130; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 378. — (2) Jahresber. f. 1853, 826. — (3) Wien. Acad. Ber. XII, 299. — (4) Jahresber. f. 1853, 825. — (5) N. Jahrb. Pharm. I, 33; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 333.

Nordenskiöld fand 4,38 pC. Wasser in dem Mineral und giebt Eisenoxydul an.

F. v. Kobell (1) analysirte einen schwärzlichgrünen, dem vom Ural sehr ähnlichen Chloritoïd, den er unter einer Anzahl Mineralien von neuen Fundorten zu Bregatten in Tyrol erkannt hatte. Da sich Kobell überzeugt hatte (2), dafs sich bei der Zersetzung von Silicaten durch concentrirte Schwefelsäure, welche Scheerer vorgeschlagen, ein Theil des Eisenoxyduls auf Kosten der Schwefelsäure höher oxydirt, so bewirkte er die Zersetzung des feinen Mineralpulvers durch Kochen mit einer Mischung von gleichen Volumtheilen Schwefelsäure und Salzsäure nebst 2 Theilen Wasser in einer Atmosphäre von Kohlensäure, worauf das Eisenoxyd mittelst zweifach-kohlens. Natron ausgefällt wurde, nachdem die Flüssigkeit mit Schnee gekühlt, verdünnt und dann mit festem kohlens. Ammoniak annähernd gesättigt war. Das in Lösung gebliebene Eisenoxydul wurde oxydirt und auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Es wurden auf diese Weise 0,279 Eisenoxydul auf 0,05 Eisenoxyd erhalten. Kobell giebt jedoch der Hermann'schen Methode als sicherer den Vorzug, wenn das Schmelzen des Minerals mit Boraxglas in einer Atmosphäre von Stickstoff geschehe. Unter Anwendung dieser Vorsichtsmafsregel und Behandlung der salzs. Lösung des Glases mit Kupferblech nach der Methode von Fuchs wurden 0,2695 Eisenoxydul auf 0,05 Oxyd erhalten. Das Gesammtresultat der Analyse ist folgendes :

Chloritoïd.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe.
26,19	38,30	6,00	21,11	3,30	5,50	100,40

Es ergiebt sich hieraus das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 1 : 3,28 : 2,31 : 0,81$, welches annähernd der von Smith (3) aufgestellten Formel 3 RO,

(1) Ann. Ch. Pharm. XC, 244; J. pr. Chem. LXII, 92; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 540. — (2) Vgl. S. 732. — (3) Jahresber. f. 1850, 740; f. 1851, 801; f. 1853, 827 u. 828.

Chloritoïd. $SiO_3 + 3 R_2O_3$, $SiO_3 + 3 HO$ entspricht. Kobell schreibt dieselbe $3 RO$, $R_2O_3 + 2 (R_2O_3, SiO_3) + 3 HO$, oder FeO, $Al_2O_3 + 2 (Al_2O_3, SiO_3) + 2 MgO$, $3 HO$. Der Ueberschufs an Kieselsäure, den die Analyse ergab, rührt nach Kobell wahrscheinlich von Quarz her, welcher das Mineral in feinen Spalten durchsetzte.

Silicate mit Hydraten. Chrysotil. E. L. Reakirt (1) analysirte unter Genth's Leitung den schönen feinfaserigen, seidenglänzenden, gelblich-weifsen Chrysotil aus dem Serpentin von Abbottsville in New-York. Vor dem Löthrohr wird derselbe weifs, brüchig und schmilzt schwierig zur weifsen Schlacke. Mit Kobaltsolution geglüht wird er fleischroth.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	HO	Summe
I	42,72	0,38	0,30	42,99	14,18	100,57
II	42,52	—	—	42,35	14,31	—

Antigorit. E. Schweizer (2) erklärte seine Analyse des Antigorits (3) für fehlerhaft. Mit einer neuen Analyse ist Stockar-Escher beschäftigt.

Klinochlor. F. v. Kobell (4) bestimmte als Klinochlor ein Mineral von Markt Leugast im Bayreuthischen, wo es in Serpentin vorkommen soll. Es erscheint in grofsblättrigen, nach einer Richtung sehr vollkommen spaltbaren Massen, welche Blätterdurchgänge nach einem rhombischen Prisma von nahe 120°, sowie nach dessen brachydiagonalem Hauptschnitt zeigen. Gleich dem Klinochlor aus Pennsylvanien (5) schmilzt es nur an dünnen Kanten, giebt beim Erhitzen Wasser, mit Flüssen unter Brausen chromgrüne Perlen und wird von Chlorwasserstoffsäure schwierig, von concentrirter Schwefelsäure aber vollkommen zersetzt. Bei der Analyse wurde der Gehalt an Eisenoxydul und Oxyd wie beim Chloritoïd (S. 843) bestimmt.

(1) Sill. Am. J. [2] XVIII, 410; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 466; Pharm. Centr. 1855, 10. — (2) Pogg. Ann. XCII, 495. — (3) Vgl. Rammelsberg's Handw., I, 29. — (4) Ann. Ch. Pharm. XC, 248; J. pr. Chem. LXII, 95; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 541. — (5) Jahresber. f. 1851, 806; f. 1852, 878.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	MgO	FeO	HO	Summe
33,49	15,37	2,30	0,55	32,94	4,25	11,50	100,40

Klinochlor.

Als annähernden Ausdruck der Analyse giebt Kobell die Formel 3 (3 MgO, SiO_3) + 2 (R_2O_3, SiO_3) + 3 (MgO, 3 HO). Aus der Analyse ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 12 : 6,89 : 15,21 : 8,76 oder = 5 : 2,87 : 6,34 : 3,65, letzteres entsprechend der von Varrentrapp für den Ripidolith aufgestellten Formel 3 RO, SiO_3 + R_2O_3, SiO_3 + 2 (MgO, 2 HO). Vgl. S. 845.

(Ripidolith.)

N. v. Kokscharow (1) hat seine krystallographische Untersuchung des Ripidoliths von Achmatowsk (2) wiederholt, wozu er durch Bemerkungen von G. Rose und Kenngott, die Unwahrscheinlichkeit der angenommenen Bezeichnung betreffend, sowie von J. D. Dana bezüglich der Gleichheit der chemischen Zusammensetzung mit dem monoklinometrischen Klinochlor (3) veranlafst wurde. Er hat sich jetzt überzeugt, dafs der Ripidolith in der That monoklinometrisch und mit dem Klinochlor identisch ist, und schlägt vor, für das Mineral von Achmatowsk und von Schwarzenstein künftig den Namen Klinochlor zu gebrauchen. Kokscharow bezeichnet jetzt die am Ripidolith vorkommenden Formen als $\frac{2}{3}$ P, $\frac{3}{4}$ P, − 2 P, − 6 P, ($\frac{3}{2}$ P 3), (2 P 3), − (6 P 3), ∞P, (∞ P 3), (3 P∞), (4 P∞), P∞, $\frac{2}{3}$ P ∞, 4 P ∞, − 4 P∞, (∞ P ∞) und 0 P, bezogen auf eine Pyramide P, deren positive Flächen gegen den klinodiagonalen Hauptschnitt unter 60°44′, gegen den orthodiagonalen Hauptschnitt unter 48°53′ und gegen den basischen Schnitt unter 77°54′ geneigt sind (hiernach wohl die früher als 2 R bezeichnete Form). Das Verhältnifs der Axe zur

(1) Mélanges phys. et chim II, 140; Petersb. Acad. Bull. XIII, 129; Kokscharow, Materialien u. s. w. (vgl. S. 815), II, 7; Pogg. Ann. XCIV, 216 u. 336; Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst., V. Jahrg., 1854, 852; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 507; Jahrb. Min. 1855, 9; Compt. rend. XXXIX, 1031; Sill. Am. J. [2] XIX, 176. — (2) Jahresber. f. 1852, 875. — (3) Jahresber. f. 1851, 806; f. 1852, 878.

(Ripidolith.) Klinodiagonale und Orthodiagonale berechnete er = 1,477 : 1 : 1,732 und γ = 62°50′48″. Die neue Messung mehrerer Krystalle unter Anwendung eines Fernrohrs ergab als Leitwinkel ∞ P : 0 P = 113°56′,75, ∞ P : ∞ P = 125°37′,5 im klinodiagonalen Hauptschnitt und P : 0 P annähernd genau = 102°6′,25. Ferner wurden unter anderen bestimmt : $\frac{3}{8}$ P : 0 P = 118°28′, 0 P : — 6 P = 119°5′, 0 P : — 4 P ∞ = 125°4′ und 0 P : (4 P ∞) = 108°11′. — Manche Krystalle zeigten auf den Spaltungsflächen stern- oder fächerförmige Unebenheiten, von einer Drillingsbildung herrührend, wobei die nach $\frac{3}{8}$ P verwachsenen Individuen sich unter 60° schneiden, während ihre Spaltungsflächen abwechselnde ein- und ausspringende Winkel von 179°25′ miteinander bilden. Kokscharow glaubt, dafs der Ripidolith, dessen dünne Lamellen die gekreuzten Turmalinplatten erhellen, dieselben Winkel der optischen Axen habe, wie der Klinochlor, da sich nahe die von Craw bestimmten Winkel berechnen, wenn man die optischen Axen im Ripidolith normal auf $\frac{3}{4}$ P ∞ und — $\frac{3}{8}$ P ∞ annehme. Die unten folgende Zusammenstellung von Sauerstoffverhältnissen dürfte beweisen, dafs Ripidolith und Klinochlor in der That gleiche chemische Constitution haben, und Kokscharow's Angaben bezüglich der Krystallisation der Ripidoliths werden noch dadurch unterstützt, dafs A. Kenngott (1) unter den im k. k. Hof-Mineralien-Cabinet in Wien (Leuchtenbergit.) befindlichen Exemplaren von Leuchtenbergit einen entschieden monoklinometrisch ausgebildeten Krystall fand, von der Form 0 P . ∞ P . (∞ P ∞) mit auf die stumpfe Kante von ∞ P aufgesetzter und gegen diese unter 87° geneigter Endfläche. — Es ist zu bedauern, dafs Kokscharow seine schönen neuen Zeichnungen nicht mit denselben Buchstaben bezeichnete, wie die älteren, damit man die früheren Winkelangaben mit den neueren vergleichen könnte.

(1) Wien. Acad. Ber. XII, 510.

(Ripidolith.)

Mineral	Fundort	Analytiker	RO	R_2O_3	SiO_3	HO
Klinochlor .	Pennsylvanien	Craw (1) .	5	3,710	6,268	4,224
—	Leugast . .	Kobell (2)	5	2,872	6,340	3,658
Ripidolith .	Achmatowsk	Varrentrapp (3)	5	2,738	5,560	3,881
—	—	Kobell (4)	5	2,714	5,650	3,714
Leuchtenbergit	Slatonst . .	Hermann (5)	5	3,054	6,228	4,037
—	—	Marignac (5)	5	2,473	6,129	3,634
Weifser Chlorit	—	Hermann (5)	5	2,885	5,556	3,722
Chlorit . .	Kleinasien .	Smith (6)	5	3,580	5,935	3,884

(1) Vgl. Jahresber. für 1851, 806. — (2) Vgl. S. 844 f. — (3) Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 35. — (4) Daselbst I, 155 (Chlorit). — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1198. — (6) Jahresber. f. 1850, 742.

Baltimorit.

Auf Kenngott's Veranlassung analysirte C. v. Hauer (1) ein von Krantz unter der Bezeichnung Baltimorit von Texas in Pennsylvanien an das k. k. Hof-Mineralien-Cabinet in Wien geliefertes röthlichgraues, faseriges Mineral. Dasselbe war mit schmutzig-pfirsichblüthrother Farbe durchscheinend, fettig anzufühlen und von Härte gegen 2,5. Es war von einem weifsen blättrigen Carbonat durchwachsen und hinterliefs bei der Zersetzung mittelst Chlorwasserstoffsäure einen Rückstand, welcher sich bei der Untersuchung als Chromeisenstein erwies. Die Analyse gab folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	CO_2	HO	Chromeisenst.	Summe
10,73	5,39	3,04	5,89	22,35	15,00	8,86 *	29,12	100,38

* wovon 1,20 bei 100°, der Rest beim Glühen entwichen.

Es ergiebt sich hieraus das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 6,11 : 2,65 : 6 : 7,18. Kenngott berechnete die Formel 6 (RO, HO) + R_2O_3, 2 SiO_3 (welche wohl besser = 3 RO, SiO_3 + R_2O_3, SiO_3 + 3 (MgO, 2 HO) zu schreiben wäre) und betrachtet das Mineral, von welchem er es nicht für erwiesen hält, dafs es wirklich Baltimorit sei, mit Recht für verschieden von Chrysotil. — Eine von Hauer früher ausgeführte Analyse (2) ergiebt obiges Sauerstoffverhältnifs = 6,08 : 3,61 : 6 : 3,70, während dasselbe aus Hermann's (3) Analyse = 9 : 2,69 :

(1) Wien. Acad. Ber. XII, 281. — (2) Jahresber. f. 1853, 830. — (3) Jahresber. f. 1851, 805.

Baltimorit. 9,96 : 6,25 folgt. Das erstere entspricht annähernd der Formel 3 RO, SiO_3 + R_2O_3, SiO_3 + 3 (MgO, HO), das letztere ebenso der Formel 2 (3 RO, SiO_3) + R_2O_3, SiO_3 + 3 (MgO, 2 HO). Es scheint hiernach, dafs zwar beide Analytiker dasselbe zu den Chloriten gehörige Mineral, jedoch von verschiedener Reinheit unter Händen hatten, und es bleiben wiederholte Analysen mit zuvor sorgfältig, namentlich unter dem Mikroscop auf Beimengungen geprüften Handstücken zu wünschen.

Owenit (Thuringit). J. L. Smith (1) ist bei einer vergleichenden Untersuchung von Genth's (2) Owenit mit Breithaupt's (3) Thuringit und einem von Smith als Thuringit bestimmten Mineral von Hot Springs in Arkansas zu dem Resultate gelangt, dafs alle drei zu einer und derselben Species gehören. Das spec. Gewicht des Owenits (I a, b) bestimmte Smith = 3,191, das des Thuringits von Saalfeld (II) = 3,186 und das des Thuringits von Hot Springs (III) = 3,184. Die Analyse gab folgende Resultate :

	SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
I a	23,58	14,33	16,85	33,20	0,09	1,52	0,46	Spur	10,45	100,48
I b	23,52	—	16,08	32,18	—	1,68	—		10,48	—
II	22,05	17,66	16,40	30,78	—	0,89	0,14		11,44	99,36
III	23,70	12,13	16,54	33,14	1,16	1,85	0,32		10,90	99,74
IV	23,55	13,79	15,63	34,20	—	1,47	Spur		10,57	99,21

Smith berechnete aus II die von Genth für den Owenit aufgestellte Formel, welche er als die richtige ansieht. Rammelsberg hatte keine Thonerde gefunden. Genth (4) überzeugte sich ebenfalls von der Identität des Owenits mit dem Thuringit durch eine unter seiner Leitung von P. Keyser ausgeführte Analyse des Thuringits von Schmiedeberg, welche im Mittel aus drei Bestimmungen die oben neben IV stehenden Resultate gab.

(1) Sill. Am. J. [2] XVII, 131; XVIII, 376; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 458; Pharm. Centr. 1855, 6. — (2) Jahresber. f. 1853, 833. — (3) Breithaupt's Handb. d. Min., II, 386 u. Rammelsberg's Handw., 3. Suppl., 121. — (4) Sill. Am. J. [2] XVIII, 411; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 467.

Aphrosiderit?

C. v. Hauer (1) analysirte ein dem Aphrosiderit (2) nahe verwandtes (vielleicht damit identisches) Mineral, welches von Rolle in der Eisenglanzgrube in den Grabner Wiesen in Obersteiermark gefunden wurde. Es kommt daselbst als zarter hellgrüner glänzender Anflug auf Kalkspath, aber auch in denselben eingemengt vor, und konnte durch Behandlung mit Essigsäure davon getrennt werden. Die Analyse wurde mit dem so gereinigten und bei 100° getrockneten Mineral ausgeführt, wobei der Wassergehalt durch Glühen in einem Strom trockner Luft und Auffangen des Wassers in einem Chlorcalciumrohr bestimmt wurde.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
26,08	20,27	32,91	10,00	10,06	99,32

Es folgt hieraus das Sauerstoffverhältnifs von RO : Al_2O_3 : SiO_3 : HO = 1 : 0,839 : 1,226 : 0,7934 = 5 : 4 : 6 : 4, wonach Kenngott die unwahrscheinliche Formel 4 (3 HO, Al_2O_3) + 3 (5 RO, 2 SiO_3) bildete und das Mineral mit Chlorit verglich, dessen allgemeine Formel er = m (3 HO, Al_2O_3) + n (5 RO, 2 SiO_3) annimmt. Mehr Wahrscheinlichkeit dürfte die Formel 3 (2 RO, SiO_3 + 2 HO) + 2 (MgO, Al_2O_3) für sich haben.

Grünerde.

Delesse (3) erhielt die nachfolgenden Resultate bei der Analyse einer Grünerde, welche auf den Eisensteingruben bei Framont in den Vogesen in so grofser Menge vorkommt, dafs sie zum Eisenausbringen verwendet wird. Sie stammt von verwittertem Pyroxen her.

SiO	Al_2O	Fe_2O	FeO	MnO	MgO	K	NaO	H	Summe
43,50	16,61	8,88	11,83	0,80	6,66	3,14	0,69	7,15	99,26

Silicate mit Schwefelmetallen, Fluoriden, Carbonaten, Boraten, Niobaten und Titanaten. Helvin.

C. Rammelsberg (4) analysirte Helvin aus dem Zirkonsyenit des südlichen Norwegens, wobei das feine Pulver des Minerals, dessen spec. Gewicht = 3,165 war, durch

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst., V. Jahrg., 1854, 79; J. pr. Chem. LXIII, 30; Jahrb. Miner. 1854, 695. — (2) Jahresber. f. 1850, 739; f. 1853, 833. — (3) Bull. géol. [2] XI, 153; Ann. min. [5] IV, 351; Instit. 1854, 206. — (4) Pogg. Ann. XCIII, 453; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 472; Pharm. Centr. 1854, 893.

Helvin. Schmelzen mit einer Mischung von kohlens. Natron und Salpeter aufgeschlossen wurde. Die Analyse ergab direct die neben I stehenden Resultate, woraus Rammelsberg die neben II stehende Zusammensetzung berechnete und hiernach die Formel MnS + (3 RO, SiO_3 + Be_2O_3, SiO_3) bildete. Als ein Granat, in welchem ein Theil des Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt wäre, wie Chapman und Dana annahmen, läfst sich nach Rammelsberg der Helvin nicht betrachten.

	S	Mn	SiO_3	Be_2O_3	MnO	FeO	Summe
I	5,71	—	33,13	11,46	49,12	4,00	103,42
II	5,71	9,77	33,13	11,46	36,50	4,00	100,57

Topas. H. Sainte-Claire Deville und Fouqué (1) haben nachgewiesen, dafs der beträchtliche Glühverlust der Topase in der That, wie man bisher annahm, nur aus reinem Fluorsilicium besteht. Bei den Versuchen dieser Chemiker betrug derselbe im Mittel 23 pC. Bei den weifsen Topasen war er gröfser, als bei den gelben, und hiermit stehen nach ihrer Ansicht die Schwankungen der Winkel der optischen Axen, sowie die Färbung im Zusammenhang (2). Gleich Rammelsberg (3) nehmen sie an, dafs sich im Topas und den anderen fluorhaltigen Silicaten Sauerstoff und Fluor einander vertreten, und schreiben demgemäfs die Formel des Topases = 4 Al_2O_3, 3 $Si(O, Fl)_3$; sie glauben jedoch, derselbe habe ursprünglich nur Fluor enthalten, welches später theilweise durch Sauerstoff ersetzt worden sei (?).

Cancrinit. H. v. Struve (4) erhielt bei der Analyse des Cancrinits von Miask folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	NaO *)	CO_2	HO	Summe
35,50	28,16	6,16	20,20	5,88	3,80	99,65

*) nebst Spuren von Kali.

(1) Compt. rend. XXXVIII, 317; Instit. 1854, 58; J. pr. Chem. LXII, 78; Pharm. Centr. 1854, 229. — (2) Jahresber. f. 1853, 189 und S. 833 im vorliegenden Jahresber. — (3) Rammelsberg's Handw., 4. Suppl., 236. — (4) Kokscharow, Materialien u. s. w. (vgl. S. 815) II, 77.

Zur Bestimmung der Kohlensäure und des Wassers wurde das bei 100° getrocknete Mineral in einem Strom trockener kohlensäurefreier Luft in einer Porcellanröhre weifsglühend gemacht, das Wasser im Chlorcalciumrohr und die Kohlensäure im Liebig'schen Apparat aufgefangen. Die Analyse ergiebt das Sauerstoffverhältnifs von RO : Al_2O_3 : SiO_3 : CO_2 : HO = 1,111 : 2,097 : 3 : 0,676 : 0,538, wonach die Formel dieses Cancrinits = 2 [3 RO, SiO_3 + 3 (Al_2O_3, SiO_3) + 2 HO] + 3 (CaO, CO_2) wäre. Da indessen Thonerde, Kieselsäure und Carbonat in demselben Verhältnifs vorhanden sind, wie im Cancrinit von Litchfield (1), so ist es wahrscheinlich, dafs das Mineral von Miask gleiche Zusammensetzung mit diesem hat. Cancrinit.

R. Hefs (2) fand an gut spiegelnden Datolithkrystallen von Andreasberg die Neigung von 0 P : ∞ P ∞ = 89°56',2 bis 89°59',2. Er glaubt, dafs sie = 90° anzunehmen sei, und betrachtet das Mineral mit Brooke und Miller (3) als rhombisch-hemiëdrisch mit monoklinometrischer Flächenvertheilung, indem er dabei an Wolfram erinnert. Hefs fand ferner 0 P : 2 P ∞ = 134°55', 0 P : P = 140°56',5 bis 141°3', 0 P : (P ∞) = 147°36',4, P = 120°54',75 und ∞ P 2 = 115°21',2 bis 22', beide letztere im klinodiagonalen Hauptschnitt. — Einige neue Flächen an Datolith von Isle Royale und von Roaring Brook, Connecticut, beobachtete J. D. Dana (4). Er bestimmte ∞ P 2 = 115°12'. Datolith.

Unter der Annahme, dafs die Borsäure in den Turmalinen die Rolle einer Basis R_2O_3 spiele, berechnete A. Kenngott (5) für dieselben die allgemeine Formel m (3 RO, SiO_3) + n (3 R_2O_3, 2 SiO_3) statt der von Rammelsberg (6) und von Naumann (7) aufgestellten For- Turmalin.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1201. — (2) Pogg. Ann. XCIII, 380. — (3) W. Phillips, element. introduct. to Min., new edit. by Brooke and Miller, London 1852, 408. — (4) Sill. Am. J. [2] XVII, 215. — (5) Wien. Acad. Ber. XII, 29. — (6) Jahresber. f. 1850, 742. — (7) Jahresber. f. 1852, 884.

Turmalin. meln, in welchen die sich einander vertretenden Glieder von ungleicher chemischer Constitution sind. Bei den einzelnen Turmalinen sollen m und n nahe in einfachen Zahlenverhältnissen wie 1 : 1, 2, 3, 4, oder wie 2 : 3, 5 zu einander stehen. — Nach Ch. Sainte-Claire Deville (1) (vgl. oben S. 850) rührt der Glühverlust der Turmaline von Fluorbor her, und es soll sich aus Rammelsberg's Analysen für alle Turmaline gleiche Zusammensetzung ergeben, wenn man den Borsäuregehalt aus dem Glühverlust berechne, was übrigens bei den lithionhaltigen Turmalinen nicht angehe, weil sich hier beim Glühen Fluorlithion mit verflüchtige.

Wöhlerit. H. Dauber (2) hat einen gut ausgebildeten Krystall von Wöhlerit aus der Sammlung von Krantz in Bonn gemessen. Derselbe stellt eine rhombische Combination von $\infty \breve{P} \infty \,.\, \infty \bar{P} \infty \,.\, \infty \bar{P} 2 \,.\, \breve{P} \infty$ und $2 \bar{P} 2$ von prismatischem Habitus dar, an welcher sich untergeordnet noch die Formen ∞P, $\infty \breve{P} 2$, $\infty \bar{P} 3$, $3 \breve{P} \infty$, P, $2 \bar{P} \infty$, $2 \bar{P} \frac{3}{2}$ und $4 \bar{P} \frac{3}{2}$ fanden. Den Flächen von $\infty \bar{P} \infty$, $3 \breve{P} \infty$ und $2 \bar{P} \frac{3}{2}$ schienen unvollkommene Blätterdurchgänge zu entsprechen. Zur Messung spiegelten die Flächen genügend, gaben jedoch mehrere Bilder. Als Mittel der besseren Messungen fand Dauber die Complementwinkel von $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 45^{0}9',3$ und $\breve{P} \infty : \infty \breve{P} \infty = 70^{0}27'$, woraus sich das Verhältnifs der Axe zur Makrodiagonale und Brachydiagonale = 0,355 : 1 : 0,994 ergiebt. — Der Wöhlerit ist auch von Descloizeaux (3) gemessen worden. An mehreren bis zu 30 Millimeter langen und bis zu 20 Millimeter breiten, durch Vorherrschen von $\infty \breve{P} \infty$ tafelförmigen Krystallen fand er aufser den von Dauber aufgezählten Formen, mit Ausnahme von P und $\infty \breve{P} 2$, noch $2 \bar{P} 3$, $2 \bar{P} \infty$, $\frac{3}{2} \breve{P} \infty$, $6 \breve{P} \infty$? und $10 \breve{P} \infty$ (hier auf die von Dauber gewählte Stellung bezogen, jedoch mit Umänderung der Zeichen

(1) Compt. rend. XXXVIII, 403; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 231; Phil. Mag. [4] VII, 301. — (2) Pogg. Ann. XCII, 242. — (3) Ann. ch. phys. [3] XL, 76; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 538; Jahrb. Miner. 1854, 451; Arch. ph. nat. XXV, 77.

in —, da Dauber irrthümlich die Makrodiagonale als Brachydiagonale nahm). Die Messung ergab als bessere Resultate $\infty \breve{P} \infty : 2 \bar{P} 2 = 106^{\circ}30'$, $\infty \breve{P} \infty : 2 \bar{P} \frac{3}{2} = 131^{\circ}30'$ und unter anderen, als annähernde, $\infty \breve{P} \infty : 6 \breve{P} \infty$ ($a^{\frac{11}{2}}$) $= 153^{\circ}25'$, sowie $\infty \breve{P} \infty : 10 \breve{P} \infty$ (a^{10}) $= 164^{\circ}15'$. Nach Dauber's Axenverhältnissen würden diese Winkel $= 106^{\circ}8',5$, $130^{\circ}55'$, $154^{\circ}51'$ und $164^{\circ}16'$ sein. Spaltbarkeit nach $\infty \bar{P} \infty$ beobachtete Descloizeaux ebenfalls. Wöhlerit.

Als Eukolit-Titanit bezeichnete Th. Scheerer (1) ein im Zirkonsyenit bei Brevig in Norwegen mit Eukolit (2) zusammen vorkommendes Mineral, welches diesem in Farbe und Glanz ähnlich ist, jedoch die Krystallform und das spec. Gew. des Titanits hat. Vor dem Löthrohr fand Scheerer auch Kieselsäure und etwas Eisenoxyd nebst Titansäure darin, daneben gab das leicht schmelzbare Mineral aber auch Natron-Reaction, weshalb Scheerer das Mineral, dessen Härte geringer als die des Titanits ist, vorläufig als zwischen diesem und dem Eukolit stehend bezeichnete. Eukolit-Titanit.

N. v. Kokscharow (3) beobachtete an den russischen Perowskiten aufser den Formen $\infty O \infty$, O, ∞O, $\infty O \frac{3}{2}$, $\infty O \frac{4}{3}$, $\infty O \frac{5}{4}$, $2O2$ und $2O$ noch die Formen $\infty O 2$ und $3O3$. Die letztere ist die von Descloizeaux irrthümlich mit $a \frac{9}{4} = \frac{9}{4} O \frac{9}{4}$ bezeichnete, während die gleichfalls irrthümlich mit $a \frac{3}{8}$ bezeichnete nach den Winkelangaben von Descloizeaux $= \frac{9}{4} O \frac{9}{4}$ ist. Kokscharow glaubt, dafs sie schwerlich existire. Die von Descloizeaux erwähnte unwahrscheinliche Form $b \frac{8}{11} = \infty O \frac{11}{8}$ ist ihm nie vorgekommen. Titanate, Tantalate, Wolframiate, Vanadate. Perowskit.

Für einen schwarzen, mit röthlichbrauner Farbe durchscheinenden Euxenit von 4,92 bis 4,99 spec. Gew., von der Euxenit.

(1) Jahrb. Miner. 1854, 824; aus d. Berg- u. hüttenm. Ztg. 1853 (Nr. 28), 389. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1203. — (3) Kokscharow, Materialien u. s. w. (vgl. S. 815) I, 199.

Euxenit. Insel Tromö bei Arendal fand H. Strecker (1) folgende procentische Zusammensetzung:

Metallsäuren	YO(CeO)	FeO	UO	CaO	HO	Summe
53,42 *)	26,46	3,03	8,45	5,25	2,68	99,29

*) 37,16 als Rückstand bei der Behandlung des mit saurem schwefels. Kali geschmolzenen Minerals mit kaltem Wasser erhalten und 16,26 beim Kochen des wässerigen Auszugs.

Wolfram. Petzold (2) erhielt für einen unter R. Schneider's Leitung analysirten Wolfram von Neuhaus Stollberg bei Stafsberg am Harz die folgende Zusammensetzung:

WO_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Summe
76,57	18,98	4,90	0,70	Spur	101,15

Die Analyse führt zu der Formel 4 (FeO,WO_3) + MnO,WO_3, welche Formel nach Schneider den meisten Wolframen vom Harz zuzukommen scheint (3). — Nach L. Lehmann (4) ist das von R. Schneider (5) angegebene Verhalten des Wolframs beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron in einer Atmosphäre von Kohlensäure kein Beweis für die Präexistenz der Wolframsäure in dem Mineral, da sich nach seinen Versuchen Wolframoxyd unter gleichen Umständen auf Kosten der Kohlensäure zu Wolframsäure oxydirt. Ein sicherer Beweis dafür, dafs im Wolfram Eisen und Mangan als Oxydule und Wolfram als Säure enthalten sind, ist das Verhalten des Wolframs, oder eines Gemenges von Wolframsäure und Eisenvitriol gegen concentrirte heifse Schwefelsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Die Masse wird zuerst blau und zuletzt gelb, wobei sich das Eisenoxydul auf Kosten des Sauerstoffs der Wolframsäure oxydirt, während letztere ihren Verlust von der Schwefelsäure wieder ersetzt bekommt und sich in Folge hiervon eine stets dem vom Eisenoxydul aufgenommenen Sauerstoff entsprechende Quantität schwefliger Säure entwickelt.

(1) A. Strecker, d. chem. Laboratorium d. Univ. Christiania, 1854, 101; J. pr. Chem. LXIV, 384. — (2) Pogg. Ann. XCIII, 474; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 124; Pharm. Centr. 1854, 894. — (3) Jahresber. f. 1850, 751; f. 1847 u. 1848, 1210. — (4) J. pr. Chem. LXI, 160; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 361. — (5) Jahresber. f. 1850, 751.

A. Damour (1) hat unter der Bezeichnung Descloizit ein neues Vanadinbleierz beschrieben, welches Saemann aus den La Plata Staaten erhalten hatte. Es erscheint in 1 bis 2 Millimeter dicken, dunkel olivenfarbigen, mit röthlichbrauner Farbe durchscheinenden, stark glänzenden, rhombischen Kryställchen von braunem Strich, Härte 3,5 und von 5,839 spec. Gewicht, welche zu Träubchen gruppirt auf einem Quarzgestein neben Grünbleierz sitzen. Vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt das Mineral und giebt metallisches Blei neben einer schwarzen Schlacke. In verdünnter Salpetersäure löst es sich schon in der Kälte, unter Hinterlassung von braunem Manganoxyd und Quarz. Als Mittel von zwei Analysen wurden folgende Resultate erhalten : Descloizit.

VO_3	PbO	ZnO	CuO	MnO	Fe_2O_3	HO	Cl	Unlösl. Rückst.	Summe
22,46	54,70	2,04	0,90	5,32	1,50	2,20	0,32	9,44 *)	98,88

*) = 6 Manganoxyd und 3,44 Quarz.

Nach Abzug des Eisens, Mangans und Kupfers, welche dem Mineral als Hydrate beigemengt sind, berechnete Damour hiernach die Formel 2 PbO, VO_3. — Die Krystalle sind nach Descloizeaux (2) Combinationen eines stark der Länge nach gestreiften Brachydoma's e $\frac{1}{2}$ mit dem Prisma M und einer mit M in einer Zone liegenden Pyramide b $\frac{1}{2}$. Die Messung ergab M = 116°30′, e $\frac{1}{2}$ annähernd = 122°6′ und b $\frac{1}{2}$ = 127°10′, alle im brachydiagonalen Hauptschnitt, so wie b $\frac{1}{2}$ = 115°10′ in der Basis. (Von den beiden letzten Winkeln ausgehend, welche Descloizeaux als Leitwinkel benutzte, ergiebt sich die Form = $\breve{P}\infty$ (?) . ∞ P . P und das Verhältnifs der Axe zur Makrodiagonale und Brachydiagonale = 0,463 : 1 : 0,620.) J. D. Dana (3) nimmt e $\frac{1}{2}$ als verticales Prisma.

(1) Ann. ch. phys. [3] XLI, 72; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XVII, 484; J. pr. Chem. LXII, 246; Pharm. Centr. 1854, 539; Jahrb. Miner. 1854, 346; Arch. ph. nat. XXV, 78. — (2) Ann. ch. phys. [3] XLI, 78. — (3) Sill. Am. J. [2] XVIII, 131.

Phosphate. Kampylit. C. Rammelsberg (1) erhielt bei der Analyse eines in wachsgelben gekrümmten sechsseitigen Prismen krystallisirten Kampylits von 7,218 spec. Gew., von Caldbeck-Fell in Cumberland, die folgenden Resultate:

AsO_5	PO_5	PbO	CaO	Cl	Summe
18,47	3,34	76,47	0,50	2,41	101,19

nebst vor dem Löthrohr nachgewiesenen Spuren von Chrom. Aus der Analyse berechnet sich das Verhältnifs des dem Chlor entsprechenden Sauerstoffs zum Sauerstoff von RO und RO_5, nach Abzug des zur Bildung von Chlorblei erforderlichen Bleioxyds, = 0,96 : 9 : 14,68, also fast genau wie es die bekannte Pyromorphitformel voraussetzt.

Apatit. N. v. Kokscharow (2) hat in der Fortsetzung seines werthvollen Werkes: Materialien u. s. w. (vgl. S. 815) eine von schönen Zeichnungen begleitete Monographie der russischen Apatite gegeben, in welcher er neben der Beschreibung der in Rufsland vorkommenden Formen die Resultate eigener Messungen an Krystallen aus Rufsland, vom Gotthardt und aus Jumilla in Spanien mittheilte und dieselben mit den von G. Rose und anderen Krystallographen erhaltenen verglich. Es stellten sich hierbei kleine, jedoch constante Winkelunterschiede bei den Krystallen von verschiedenen Fundorten heraus, welche Kokscharow mit Naumann und G. Rose als mit dem Chlorgehalte im Zusammenhang stehend betrachtet. Der Winkel von 139°41′, welchen P mit 0 P an den chlorfreien Apatiten bildet, steigt nämlich mit dem Chlorgehalt bis zu 139°54′. — An einem besonders gut spiegelnden Krystall aus den Smaragdgruben von Tokowaia, nordöstlich von Katharinenburg, fand Kokscharow die Polkanten von P = 142°15′,5, P : 0 P = 139°41′37″ und P : ∞ P = 130°18′, woraus er die Hauptaxe = 0,7346 berechnete. An den russischen Apatiten beobachtete er die Formen $\frac{1}{2}$ P, P, $\frac{3}{2}$ P, 2 P, 3 P, P 2, 2 P 2,

(1) Pogg. Ann. XCI, 316; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 507; Pharm. Centr. 1854, 266; Jahrb. Miner. 1854, 817. — (2) Kokscharow, Materialien u. s. w. (vgl. S. 815) II, 39.

$\frac{3 P \frac{3}{2}}{2}$, $\frac{2 P \frac{4}{3}}{2}$, $\frac{4 P \frac{4}{3}}{2}$, ∞P, $\infty P2$, $\frac{\infty P \frac{3}{2}}{2}$ und 0 P. Die Form 3 P fand sich an den Apatiten aus den Najamsker Bergen. Apatit.

Bei der Analyse eines grünlich-gelben durchscheinenden Apatits von Hurdstown in New-York erhielt J. D. Whitney (1) folgende Resultate:

	PO_5	CaO	Cl	Fl	Unlösl. Substanz
I	43,28	53,50	—	Spur	0,29
II	43,17	53,37	1,02	Spur	0,25

E. Schröder (2) analysirte unter der Leitung von Gorup-Besanez das bekannte weiſse kreideartige Mineral aus dem Jurakalk des Erzbergs bei Amberg, wobei es sich herausstellte, daſs dasselbe nicht Phosphorit ist, wofür man es bisher hielt, sondern Osteolith (3). Die analysirte Probe war weiſs, sehr feinkörnig, zerreiblich und hatte ein spec. Gew. von 2,89. Osteolith (Phosphorit).

PO_5	CaO	SiO_3	Fe_2O_3	MgO	KO	NaO	CO_2	HO	Summe
42,00	48,16	4,97	1,56	0,75	0,04	0,02	2,21	1,31	101,02

J. L. Smith (4) untersuchte den von Gibbes (5) im Goldsande von Georgia aufgefundenen Ytterspath. Derselbe erscheint in kleinen Krystallen von der Form P, oder P . ∞ P, woran Smith P in den Polkanten = 131°40′, in den Mittelkanten = 81°30′ und P : ∞ P = 131°40′ bestimmte. Den Winkel von ∞ P fand er annähernd = 93° und glaubt deshalb, daſs das Mineral nicht dem tetragonalen, sondern dem rhombischen System angehöre. Indessen stimmen die Messungen von Smith so wenig unter einander, daſs sich ein derartiger Schluſs nicht daraus ziehen läſst. Die Härte bestimmte Smith = 4,5 und das spec. Gew. = 4,54. Eine Analyse gab folgende Resultate: Ytterspath. (Xenotim.)

PO_5	YO	CeO *)	Fe_2O_3	SiO_3	Summe
32,45	54,13	11,03	2,06	0,89	100,56

*) mit etwas Lanthan und Didymoxyd.

(1) Sill. Am. J. [2] XVII, 209; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 170; Pharm. Centr. 1854, 446. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 221; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 440; Pharm. Centr. 1854, 304. — (3) Jahresber. f. 1851, 818. — (4) Sill. Am. J. [2] XVIII, 377; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 459; Pharm. Centr. 1855, 7. — (5) Jahresber. f. 1852, 889.

Aus der Analyse folgt das Sauerstoffverhältnifs von $RO : PO_5 = 1 : 1,451 = 3 : 4,353 = 3 : 5$, wie es die von Berzelius aufgestellte Formel $3 RO, PO_5$ voraussetzt.

Phosphat von Eisen und Mangan. (Triphyllin?) Bei einer neuen, von C. Hitchcock (1) ausgeführten Analyse des von Craw (2) als zersetzten Triphyllin betrachteten Minerals von Norwich in Massachusetts wurden als Mittel von drei Bestimmungen folgende Resultate erhalten:

PO_5	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	LiO	HO	Summe
43,04	29,50	22,59	0,09	0,73	1,79	2,05	99,79

Das spec. Gew. fand Hitchcock = 3,364. J. W. Mallet, der vorstehende Resultate mittheilte, bemerkte dazu, dafs Eisen und Mangan, wie auch im Alluaudit (3), ursprünglich als Oxydule vorhanden gewesen sein dürften und unter dieser Voraussetzung beiden Mineralien die Formel $5 RO, 2 PO_5 + HO$ zukomme.

Hureaulit. A. Damour (4) analysirte gelblichen (I, II) krystallisirten Hureaulit von 3,185 spec. Gewicht und eine gleichfalls krystallisirte rosenrothe Varietät (III) von 3,198 spec. Gewicht.

	PO_5	MnO	FeO	HO	Quarz	Summe
I	37,96	41,15	8,10	12,35	0,35	99,91
II	38,20	42,04	6,75	12,00	0,50	99,49
III	37,83	41,80	8,73	11,60	0,30	100,26

Damour berechnete nach dem Mittel dieser Analysen die Formel $5 RO, 2 PO_5 + 5 HO$. Dufrénoy hatte 8 Aeq. Wasser und das spec. Gewicht = 2,27 gefunden.

Vivianit. F. Sandberger (5), der schon früher an fossilen Pferdezähnen aus älterem Diluvium bei Mosbach unweit Wiesbaden Ueberzüge von Vivianit bemerkte, hat jetzt auch in der gegenwärtigen Schöpfung angehörigen Pferdezähnen aus einem sumpfigen Wiesenboden Vivianit gefunden, und

(1) Sill. Am. J. [2] XVIII, 38; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 707. — (2) Jahresber. f. 1850, 756. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1216. — (4) Ann. min. [5] V, 1. — (5) Pogg. Ann. XCII, 494; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 497.

zwar in 1 bis 1½ Linien langen wasserhellen, stark glänzenden Krystallen, welche an der Luft allmälig smalteblau wurden (1).

Ficinit. Nach A. Kenngott (2) ist der Ficinit nicht eine Varietät des Vivianits, sondern wahrscheinlich eine besondere Species. An Krystallen aus dem k. k. Hof-Mineralien-Cabinet in Wien beobachtete er die Formen ∞ P, ∞ P n, (∞ P ∞), 0 P, P ∞, — P ∞, n P, m P, — n P und zwei Spaltungsrichtungen, eine deutliche nach 0 P und eine vollkommene nach ∞ P ∞, welche sich nahe unter 129° schneiden. Das spec. Gewicht des fast schwarzen, mit gelblichbrauner Farbe durchscheinenden Minerals bestimmte er = 3,4 bis 3,53, was jedoch nach seiner Angabe wegen beigemengten Magneteisens zu hoch ist. Aus der von Ficinus ausgeführten Analyse schliefst Kenngott, dafs das Mineral ein Phosphat von Eisen und Manganoxydul sei, worin auf 1 Aeq. Säure etwa 9 Aeq. Basis enthalten wären. — Haidinger führte den Ficinit als selbstständige Species auf, Glocker und Breithaupt als ungenügend bestimmte Species.

Delvauxit. C. v. Hauer (3) analysirte den Delvauxit von Berneau bei Visé in Belgien (I) und von Leoben in Steiermark (II). Der erstere gab bei 100° 12,20 pC. Wasser und beim Glühen noch 13,84 pC., der letztere bei 100° 12,80 pC. und beim Glühen 13,91. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium enthielt der erstere noch 17,02 pC. Wasser, der letztere 16,79 pC. Die letzteren Wassergehalte sind bei der Berechnung der nachfolgenden Resultate der Analysen zu Grunde gelegt, nach Abzug von 2,08 Kieselsäure bei I und von 1,24 Kieselsäure bei II.

	PO_5	Fe_2O_3	CaO	HO	Summe
I	20,93	52,03	7,94	19,08	99,98
II	20,04	52,54	8,37	19,04	99,99

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 443. — (2) Wien. Acad. Ber. XII, 800. — (3) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst., V. Jahrg., 1854, 68; J. pr. Chem. LXIII, 15; Jahrb. Miner. 1854, 687.

Hauer berechnete hiernach die Formel 2 CaO, PO_5 + 5 Fe_2O_3, PO_5 + 16 HO.

Kakoxen. Bei der Analyse eines feinfaserigen seidenglänzenden Kakoxens aus der Grube Hrbek bei St. Benigna in Böhmen erhielt C. v. Hauer (1) folgende Resultate von dem lufttrockenen Mineral :

PO_5	Fe_2O_3	CaO	Unlösl. Rückstand	HO *)	Summe
18,56	45,05	Spur	3,63	30,94	98,18

*) Glühverlust.

Hauer berechnete hiernach die Formel 2 Fe_2O_3, PO_5 + 12 HO. — Die Analyse eines neben dem Kakoxen auf dem Brauneisenstein sitzenden nierenförmigen, wawellitähnlichen, schmutzig-grünen Minerals ergab folgende Resultate, nach Abzug von 2,47 pC. unlöslicher Substanz bei I und von 5,85 pC. bei II :

	PO_5	Fe_2O_3	HO	Summe
I	26,13	41,80	32,06	99,99
II	25,29	41,13	33,57	99,99

Da nach Lhotsky in den Kügelchen des Minerals stets ein Körnchen Brauneisenstein enthalten ist, welches sich nicht mechanisch trennen läfst, so hält Hauer die Aufstellung einer Formel für unzulässig. Auffallend bleibt dann jedoch die Uebereinstimmung beider Analysen, vorausgesetzt, dafs verschiedene Proben dazu dienten.

Lazulith. J. Igelström (2) analysirte einen in dünnen Splittern mit blauer Farbe durchsichtigen Lazulith von 2,78 spec. Gewicht, welcher mit Cyanit, Pyrophyllit, Glimmer, Eisenglanz und einem neuen Mineral (vgl. Svanbergit, S. 861) auf einem Gang im Quarzfels des Horrsjöbergs im Elfdahls-District in Wermland vorkommt. Zwei Analysen gaben folgende Mittelresultate :

PO_5	Al_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe *)
42,52	32,86	10,55	8,58	5,30	99,81

*) nebst Spuren von Manganoxydul und Kalk.

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst., V. Jahrg., 1854, 73; J. pr. Chem. LXIII, 21; Jahrb. Miner. 1854, 690. — (2) J. pr. Chem. LXIV, 252; aus Oefvers. af Acad. Förhandl. 1854, 156; im Ausz. Pharm. Centr. 1855, 239.

Igelström hat keine Formel aus seiner Analyse berechnet. Sie ergiebt das Sauerstoffverhältnifs von RO : Al_2O_3 : PO_5 : HO = 6 : 16,02 : 24,67 : 4,92 = 6 : 18 : 25 : 5, wonach man die Formel 2 (3 RO, PO_5 + HO) + 3 (2 Al_2O_3, PO_5 + HO) erhält. Lazulith.

Das mit dem Lazulith zusammen vorkommende Mineral erscheint in blafsrothen, halbdurchsichtigen, monoklinometrischen Krystallen, angeblich mit deutlicher Spaltbarkeit nach 0 P. Seine Härte ist = 5 und das spec. Gewicht = 3,30. Im Kolben erhitzt giebt es sehr saures Wasser. Vor dem Löthrohr entfärbt es sich und schmilzt nur in dünnsten Splittern. In der Reductionsflamme mit Soda geschmolzen giebt es Hepar, und mit Kobaltsolution wird es schön blau. In starken Säuren löst sich das Pulver nur zum Theil, und der weifse Rückstand zeigt beim Glühen im Platintiegel eine Feuererscheinung. Die Analyse gab folgende Resultate : Svanbergit.

SO_3	PO_5	Al_2O_3	FeO	CaO	NaO	Cl	HO	Summe
17,82	17,80	37,84	1,40	6,00	12,84	Spur	6,80	100,00

Die Kenntnifs der rationellen Zusammensetzung des Minerals erwartet Igelström von späteren Untersuchungen. Es berechnet sich aus der Analyse das Sauerstoffverhältnifs von (CaO, FeO) : NaO : Al_2O_3 : SO_3 : PO_5 : HO = 2 : 3,27 : 17,45 : 10,26 : 9,76 : 5,97 = 2 : 3 : 18 : 9 : 10 : 6, wonach man sich das Mineral als ein Gemenge vorstellen kann von 1 Aeq. Lazulith (3 NaO, PO_5 + 2 Al_2O_3, PO_5 + 2 HO) mit 2 Aeq. Anhydrit, 1 Aeq. basisch schwefels. Thonerde (Al_2O_3, SO_3 + HO) und 3 Aeq. Thonerdehydrat (Al_2O_3, HO). Das Mineral ist hiernach sicher nichts anderes als durch Schwefelsäure theilweise zersetzter Lazulith. Die Schwefelsäure lieferte der das Mineral begleitende zersetzte Schwefelkies (1).

(1) J. pr. Chem. LXIV, 63.

Ehlit.

Nach A. Kenngott (1) gehört die Krystallform des Ehlits dem rhombischen System an. Er beobachtete an einem Handstück von Ehl einzelne kleine Kryställchen, welche Combinationen eines stumpfen Prisma's mit einem scharfen Makrodoma, ähnlich dem Linsenerz, darstellten. An einem Kryställchen fand sich auch eine Pyramide, deren Flächen auf den Combinationskanten zwischen ∞P und $\bar{P}\infty$ sitzend die scharfen Combinationsecken von ∞P und $\bar{P}\infty$ zuschärften.

Sulfate. Polyhalit.

Nach H. Rose (2) erhärtet der entwässerte Polyhalit nach dem Befeuchten mit Wasser von neuem und giebt dann an wenig Wasser bedeutend mehr Salze ab, als vor dem Entwässern. Er schliefst hieraus, dafs es das Krystallwasser sei, welches die Salze im Polyhalit zusammen binde. Unter seiner Leitung analysirte Behnke einen breitstängligen Polyhalit, angeblich von Hallein (I), Dexter einen ziegelrothen, dünn und gradschaligen Polyhalit von Aufsee (II), sowie einen grauen Polyhalit von Vic in Lothringen (III), und G. Jenzsch (3) einen dichten ziegelrothen Polyhalit vom gleichen Fundorte :

	CaO, SO_3	MgO, SO_3	KO, SO_3	NaO, SO_3	NaCl	SiO_3	HO	Summe
I	42,29	18,27	27,09	2,60	1,38	0,27	6,10	98,00
II	45,62	18,97	28,39	0,61	0,31	0,32	6,02	100,24
III	41,72	17,80	25,91	—	0,41	—	6,90	92,74
	SO_3	CaO	MgO	KO	NaO	SiO_3	HO	Summe
IV	51,93	18,20	6,61	13,99	0,81	0,11	6,16	97,81

Nebst 1,35 basisch-schwefels. Eisenoxyds bei I, 0,49 Magnesia und 0,24 Eisenoxyd bei II, 0,55 Eisenoxyd und 3,79 eines durch Chlorwasserstoffsäure zersetzbaren Magnesia-Thonerde-Silicates und 2,44 eines durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzbaren Alkali-Thonerde-Silicates bei III, sowie von 1,01 Eisenoxyd, 0,29 Thonerde und 0,18 Chlor bei IV.

Aus I folgt das Sauerstoffverhältnifs von $CaO, SO_3 : MgO, SO_3 : KO, SO_3 : HO = 2{,}04 : 1 : 1{,}02 : 0{,}55$, aus II $= 2{,}12 : 1 : 1{,}03 : 0{,}53$, aus III $= 2{,}07 : 1 : 1{,}00 : 0{,}64$

(1) Wien. Acad. Ber. XII, 26. — (2) Berl. Acad. Ber. 1854, 411; Pogg. Ann. XCIII, 3; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 10; Pharm. Centr. 1854, 725; Instit. 1855, 94. — (3) Pogg. Ann. XCIV, 175; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 486; Pharm. Centr. 1855, 128.

und aus IV = 1,96 : 1 : 0,99 : 0,52. Es haben somit, wie Rose hervorhebt, alle Polyhalite, denen jetzt auch die beiden bis dahin zweifelhaft gewesenen Mineralien von Vic beizuzählen sind, gleiche chemische Zusammensetzung, bis auf die von C. v. Hauer (1) analysirten, welche nach Rose wahrscheinlich Gyps mechanisch beigemengt enthielten. Polyhalit.

Auf L. D. Gale's Wunsch hat J. L. Smith (2) den von ersterem analysirten Manganalaun vom grofsen Salzsee (3) einer neuen Untersuchung unterworfen, wobei sich ergab, dafs derselbe mehr Magnesia als Manganoxydul enthält, jedoch der bekannten Alaunformel entspricht. Das Salz war umkrystallisirt und stellte sehr zarte und in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln dar. Mangan-Magnesia-Alaun.

	SO_3	Al_2O_3	MnO	MgO	Fe_2O_3	KO	HO	Summe
I	35,85	10,40	2,12	5,94	0,15	0,20	46,00	100,66
II	35,92	10,65	2,41	5,65	0,09	0,20	46,75	101,67

Der von A. Kenngott (4) für Hydrargillit erklärte Felsöbanyt Haidinger's ist nach des letzteren (5) genauerer Untersuchung und einer von C. v. Hauer ausgeführten Analyse dennoch eine selbstständige Species. Er findet sich zu Felsöbanya auf Schwerspath, in Form kleiner schneeweifser milder Kügelchen, von Härte 1,5 und 2,33 spec. Gewicht, welche Gruppirungen kleiner, dem rhombischen System angehöriger, länglich sechsseitiger Blättchen, mit zwei Winkeln von 68° sind. Haidinger bezeichnet ihre Form mit $\check{D}(=\check{P}\infty)$ und $\infty\bar{D}(=\infty\bar{P}\infty)$. Auf $\infty\bar{D}$ haben sie Perlmutterglanz. Im Mittel aus zwei Analysen würde erhalten : 45,53 pC. Thonerde, 16,47 Schwefelsäure und 37,27 Wasser, wonach Hauer die Formel 2 Al_2O_3, SO_3 + 10 HO berechnete. Felsöbanyt.

(1) Jahresber. f. 1853, 844. — (2) Sill. Am. J. [2] XVIII, 379; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 460; Pharm. Centr. 1855, 7. — (3) Jahresber. f. 1853, 845. — (4) Jahresber. f. 1853, 791. — (5) Wien. Acad. Ber. XII, 183; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 254; Pharm. Centr. 1854, 709.

Fibroferrit (Copiapit).

J. L. Smith (1) analysirte ein von Gillis aus Chili mitgebrachtes Eisenoxydsulfat. Dasselbe stellte feine gelblichweifse, seidenartige Fasern von 1,84 spec. Gew. dar, welche unter dem Mikroscop betrachtet hexagonale Prismen zu sein schienen. Von kaltem Wasser schienen sie wenig angegriffen zu werden, aber von heifsem Wasser wurde das Mineral in ein lösliches Sulfat und Eisenoxyd zersetzt.

Die Analyse gab folgende Resultate :

	SO_3	Fe_2O_3	HO	Unlösliches	Summe
I	30,25	31,75	38,20	0,54	100,74
II	30,42	30,98	—	—	—

Smith berechnete hieraus die Formel $Fe_2O_3 + 2\ SO_3 + 11\ HO$, und hält das Mineral, welches er fälschlich als Copiapit bezeichnete, mit Recht für identisch mit dem von H. Rose (2) analysirten strahligen basisch-schwefels. Eisenoxyd, welches nach Haidinger (3) mit dem Fibroferrit von Prideaux identisch sein dürfte.

Basisches Uranoxyd-sulfat.

H. Dauber (4) hat ein neues Uranoxydsulfat auf Uranpecherz von Joachimsthal in Böhmen gefunden, auf welchem es in schön citronengelben, mikroscopisch kleinen, zu Kugeln zusammengehäuften Kryställchen sitzt, welche rhombische, durch Abstumpfung sechsseitige Prismen, mit einer auf die Kanten aufgesetzten sehr stumpfen Zuschärfung sind, ähnlich dem Wawellit. Die Analyse gab 79,9 Uranoxyd, 4,0 Schwefelsäure und 14,3 Wasser, woraus Dauber die Formel $5\ U_2O_3,\ SO_3 + 15\ HO$ ableitete. Das Sauerstoffverhältnifs von $U_2O_3 : SO_3 : HO$ ist = 16,64 : 3 : 15,89.

Carbonate. Witherit.

Wegen der Zwillingsbildung des Witherits vgl. S. 805.

Alstonit.

C. v. Hauer (5) fand bei einer auf Kenngott's Veranlassung unternommenen Analyse des Alstonits (*Bicalcareo-Carbonate of Barytes*) (6) 65,71 pC. kohlens. Baryt

(1) Sill. Am. J. [2] XVIII, 375; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 457; Pharm. Centr. 1855, 6. — (2) Vgl. Rammelsberg's Handw., I, 202. — (3) Haidinger, Handb. d. bestimmend. Miner., 489. — (4) Pogg. Ann. XCII, 251. — (5) Wien. Acad. Ber. XI, 990. — (6) Jahresber. f. 1853, 846.

und 34,29 kohlens. Kalk, nebst einer Spur Kieselsäure. — Wegen der Zwillingsbildung des Alstonits vgl. S. 805.

Arragonit. Wegen der Zwillingsbildung des Arragonits vgl. S. 805.

Kalkspath. F. W. Wimmer (1) hat an einem Kalkspathkrystall von Andreasberg von der Form $- \frac{5}{4}$ R. $-$ 2 R. ∞ R ein neues Skalenoëder gefunden, welches er als $- \frac{5}{7}$ R $\frac{5}{3}$ bestimmte. Die Messung mittelst des Anlegegoniometers ergab die Polkanten = 164°45′ und 97°50′, und die Mittelkanten = 103°50′.

Plumbocalcit. Im Plumbocalcit von Leadhills in Schottland fand C. v. Hauer (2) 92,43 pC. kohlens. Kalk und 7,74 kohlens. Bleioxyd. Die Polkanten des Spaltungsrhomboëders bestimmte Kenngott = 105°, die Härte = 3 und das spec. Gewicht = 2,772.

Magnesit. L. Pfeiffer (3) analysirte Magnesit von Madras (I) und C. v. Hauer (4) zwei Proben Magnesit aus der Gegend von Bruck in Steiermark (II, III).

	CO_2	MgO	CaO	KO	NaO	Al_2O_3	SiO_3	HO	Summe
I	50,64	46,12	0,35	0,67	0,42	0,26	0,28	0,16	98,85

nebst Spuren von Phosphorsäure und Chlor.

	MgO, CO_2	CaO, CO_2	FeO, CO_2	Unlösliches	Summe
II	94,77	0,86	1,54	2,83	100,00
III	99,22	Spur	0,69	0,09	100,00

Eisenspath (Junckerit). A. Kenngott (5) bestätigte Breithaupt's Angabe, daſs der Junckerit nichts anderes als Eisenspath sei. An einem Handstück vom Originalfundorte, Poullaouen in der Bretagne, fand er deutliche Krystalle von der Form $-$ m R . 0 R . $-$ m R^n, welche nach R vollkommen spaltbar waren und dieselben Spaltungswinkel hatten, wie der Eisenspath.

Lanthanit. J. L. Smith (6) erhielt bei wiederholter Analyse des

(1) Bericht über die 3. Generalvers. des Clausthal. naturwissensch. Ver. Maja, 1854, 4. — (2) Wien. Acad. Ber. XII, 701. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXIX, 219; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 441. — (4) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst., V. Jahrg., 1854, 871. — (5) Wien. Acad. Ber. XIII, 472. — (6) Sill. Am. J. [2] XVIII, 378; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 460; Pharm. Centr. 1855, 7.

Lanthanit. Lanthanits von Bethlehem nahe dieselben Resultate, wie früher (1), nämlich 55,03 pC. LaO und DiO, 21,95 CO_2 und 24,21 HO, entsprechend der Zusammensetzung des künstlich dargestellten Lanthan-Carbonats LaO, CO_2 + 3 HO. Er zweifelt nicht daran, dafs der Lanthanit von Bastnäs dieselbe Zusammensetzung geben werde, wenn man denselben dereinst krystallisirt finde.

Hydromagnesit. J. D. Dana (2) hat auf Handstücken von Hydromagnesit von der Woods Mine und der Lows Mine bei Texas in Pennsylvanien (3) deutlich ausgebildete und mittelst des Reflexionsgoniometers mefsbare nadelförmige Krystalle von Hydromagnesit gefunden. Er bestimmte sie als monoklinometrische Combinationen von ∞ P ∞ . ∞ P . (2 P 2) und − (2 P 2). Die Messung ergab ∞ P ∞ : (2 P 2) = 103°, ∞ P ∞ : − (2 P 2) = 112° bis 113°,5, (2 P 2) : − (2 P 2) = 143°,5 bis 145° im orthodiagonalen Hauptschnitt, die Neigung der orthodiagonalen Polkanten gegen die Hauptaxe = 47° und gegen die anliegende Prismenkante = 133°. Dana berechnete hiernach die Neigung der Klinodiagonale gegen die Hauptaxe = 82 bis 83° und das Verhältnifs der Hauptaxe zur Orthodiagonale und Klinodiagonale für (2 P 2) = 1 : 2,2 : 1,07. − Das mit dem Wollastonit homöomorphe Mineral bildet sich nach Dana aus dem damit zusammen vorkommenden Brucit.

Borate, Nitrate. Boracit. Wegen Boracit vgl. S. 152.

Borate aus den Suffionen in Toscana. C. Bechi (4) fand in einem alten Lagunenkrater der toscanischen Maremmen folgende aus den Wasserdämpfen abgesetzte Borate :

(Lagunit.) (Hayesin ?) (Borax.) (Larderellit.) 1) Eine gelbe erdige, schon früher als Lagunit (5) beschriebene Substanz. Sie gab bei der Analyse 47,95 pC. Borsäure, 36,26 Eisenoxyd und 14,01 Wasser, nebst etwas Kieselsäure, Magnesia und Kalk. Bechi berechnete dafür die Formel Fe_2O_3, 3 BO_3 + 3 HO.

(1) Jahresber. f. 1853, 850. — (2) Sill. Am. J. [2] XVII, 84. — (3) Jahresber. f. 1853, 851. — (4) Sill. Am. J. [2] XVII, 129; XIX, 120; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 437; LXIV, 433. — (5) Vgl. Dana, Syst. of Mineralogy, III. edit., 446 u. Dufrénoy, Traité de Min. III, 767.

2) Eine frageweise als Hayesin bezeichnete Substanz, welche nach Bechi 51,13 pC. Borsäure, 20,85 Kalk und 26,25 Wasser enthält und die Formel CaO, 2 BO_3 + 4 HO hat. Borate aus den Suffionen in Toscana.

3) Borax, welcher bei der Analyse 43,55 pC. Borsäure, 19,25 Natron und 37,18 Wasser gab = NaO, 2 BO_3 + 6 HO.

4) Eine neue, als Larderellit bezeichnete geschmacklose, durchsichtige und farblose Substanz, welche unter dem Mikroscop schiefe rectanguläre Tafeln erkennen läfst, deren Flächen M und T nach Amici's Messung unter 110° gegen einander geneigt sind. Die Analyse gab 68,55 pC. Borsäure, 12,73 Ammoniumoxyd und 18,32 Wasser, wonach Bechi die Formel NH_4O, 4 BO_3 + 4 HO bildete. In heifsem Wasser löst sich die Substanz und aus der Lösung krystallisirt ein neues Salz von der Zusammensetzung NH_4O, 6 BO_3 + 9 HO.

Nach A. Hayes (1) wäre das von ihm unter der Bezeichnung Hydroborocalcit (Borocalcit, Hayesin = CaO, 2 BO_3 + 6 HO) beschriebene Mineral von Iquique keineswegs identisch mit dem von Ulex (2) und Lecanu (3) unter der Bezeichnung Tiza (Teza, Boronatrocalcit = NaO, 2 BO_3 + 2 CaO, 3 BO_3 + 10 HO) beschriebenen. Die Tiza, jetzt ein bedeutender Handelsartikel, sei ein mechanisches Gemenge feiner seideartiger Fasern von Hydroborocalcit mit Glauberit, Chlornatrium und etwas Sand, von welchen sich das Mineral durch Waschen mit Wasser reinigen lasse. Im reinen Zustande enthalte es kein Natron und habe die Zusammensetzung des künstlich dargestellten bors. Kalks. Ulex und Lecanu sollen das Gemenge untersucht haben; jedoch fanden diese keine oder nur wenig Schwefelsäure, während Hayes in einem Knollen von Tiza 23,20 pC. Glauberit neben 41,34 wasserfreiem bors. Kalk, 27,16 Wasser, 6,40 Chlornatrium und 1,90 Sand fand. Borocalcit (Hayesin).

(1) Sill. Am. J. [2] XVIII, 95; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 707. — (2) Jahresber. f. 1849, 779. — (3) Jahresber. f. 1853, 852.

Kali-Salpeter. Nach W. H. Ellet (1) hat man in einem Sandstein in Bradford-County in Pennsylvanien wahre Gänge von Kalisalpeter entdeckt.

Fluoride, Chloride, Jodide. Flufsspath. A. Kenngott (2) beschrieb krystallisirte Flufsspathe mit eigenthümlicher Farbenvertheilung und symmetrischer Zusammensetzung aus Krystallen von verschiedener Form.

Chiolith. A. Kenngott (3) bestimmte an einem Bruchstückchen eines sehr kleinen, stark glänzenden Kryställchens von Chiolith, welches drei neben einander liegende Flächen ∞ P und ∞ P̆ ∞ zeigte, die Neigung von $\infty P = 124^{\circ}22'$ (4).

Atakamit. F. Field (5) analysirte Atakamit von Copiapo in Chili. Das Mineral war krystallisirt, zum Theil in geraden rhombischen Prismen, zum Theil in sechsseitigen Tafeln, tief smaragdgrün, durchsichtig, von Härte 2,6 und von 4,25 spec. Gewicht. In Ammoniak löste es sich vollständig, und in Säuren ohne Brausen. Die Analyse gab folgende Resultate :

	Cl	Cu	HO	Summe
I	14,94	56,46	17,79	89,19
II	15,01	56,24	18,00	89,25

Es folgt hieraus das Aequivalentverhältnifs von CuCl : CuO : HO = 1 : 3,217 : 4,715, während Ulex und Mallet (6) dasselbe = 1 : 3 : 3 erhielten. Da Berthier (7) in einem Atakamit von Cobija 6 Aeq. Wasser fand, so ist es wahrscheinlich, dafs es zwei hinsichtlich des Wassergehaltes verschiedene Verbindungen von CuCl + 3 CuO giebt, von welchen das obige Mineral vielleicht ein Gemenge war, worauf auch die angegebene verschiedene Krystallisation deutet.

Matlockit. A. Kenngott (8) hat Miller's (9) Angabe, wonach der Matlockit dem tetragonalen Krystallsystem angehört,

(1) Edinb. phil. J. LVII, 367, aus Dublin monthly Journ. of industrial Progress, Nr. VIII, 242. — (2) Wien. Acad. Ber. XIII, 481. — (3) Wien. Acad. Ber. XI, 980. — (4) Jahresber. f. 1851, 820. — (5) Chem. Soc. Qu. J. VII, 193; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 125. — (6) Jahresber. f. 1849, 780; f. 1853, 854. — (7) Rammelsberg's Handw., I, 55. — (8) Wien. Acad. Ber. XII, 295. — (9) Jahresber. f. 1851, 821.

bestätigt. An einem von Greg herrührenden Handstücke fand er gut ausgebildete, durch Vorherrschen der Endfläche tafelförmige Krystalle, welche Combinationen von 0 P . P . P ∞ darstellten. Die Messung mittelst des Reflexionsgoniometers ergab dieselben Winkel wie die von Miller gefundenen, nämlich P = 136°17′ und P ∞ = 121°2′ im basischen Hauptschnitt. Eine dritte sehr flache Pyramide ist durch eine sehr feine Streifung auf 0 P angedeutet. An dem gemessenen Krystall bemerkte Kenngott Spaltungsrichtungen nach ∞ P. Nach anderweitigen Spaltungsrichtungen, welche Rammelsberg und G. Rose (1) beobachteten, konnte nicht gesucht werden, da der Krystall nicht zerbrochen werden durfte. Matlockit.

F. Hessenberg (2) bestimmte an einem sehr flächenreichen spiegelglänzenden Krystallfragment von Quecksilber-Hornerz von Moschellandsberg die Formen 0 P, P ∞, $\frac{3}{2}$ P ∞, 3 P ∞, $\frac{3}{8}$ P, $\frac{3}{2}$ P, 3 P, $\frac{6}{5}$ P 2, 3 P 2, 3 P $\frac{3}{2}$ und ∞ P $\frac{4}{3}$, bezogen auf eine noch nicht beobachtete Pyramide gleicher Ordnung mit dem Spaltungsprisma und von 0,8114 Axenlänge als Grundgestalt. Die Messung ergab folgende Winkel : 0 P : P ∞ = 141°1′, 0 P : $\frac{3}{2}$ P ∞ = 129°40′, 0 P : 3 P ∞ = 112°35′, 0 P : $\frac{3}{8}$ P = 156°16′ bis 44′, 0 P : $\frac{3}{2}$ P = 119° bis 120°18′, 0 P : 3 P = 105°53′, ∞ P : ∞ P $\frac{4}{3}$ = 97°22′, $\frac{6}{5}$ P 2 : P ∞ = 160°18′, 3 P : 3 P $\frac{3}{2}$ = 168°48′ und zu 3 P 2 = 161°50′. Hessenberg wählte die obige Grundgestalt von P ∞ (von ihm = 127°5′ in den Polkanten bestimmt) ausgehend, dessen stark vorherrschende Flächen am besten ausgebildet waren, um das Spaltungsprisma als Hauptprisma zu erhalten, und weil sich die neuen Pyramiden nicht überall scharf auf die seither angenommene Grundgestalt zurückführen liefsen. Legt man jedoch die von andern Krystallographen (3) als Grundgestalt ge- Quecksilber-Hornerz.

(1) Jahresber. f. 1852, 898. — (2) Besonderer Abdruck aus den Abhandl. der Senckenberg'schen naturf. Gesellsch. in Frankfurt a. M., I, 24. — (3) Jahresber. f. 1852, 415.

Quecksilber-Hornerz. wählte Pyramide von 1,744 Axenlänge der Rechnung zu Grunde, so bestimmen sich obige Formen mit hinreichender Schärfe aus Hessenberg's Messungen = 0 P, $\frac{1}{3}$ P, $\frac{1}{2}$ P, P, $\frac{1}{4}$ P ∞, P ∞, 2 P ∞, $\frac{1}{2}$ P 3, 2 P 3, 2 P 5 und ∞ P 8, wovon die sieben letzteren Formen neu sind.

Jodsilber. Descloizeaux (1) hat die Resultate seiner Messungen des von ihm als hexagonal erkannten Jodsilbers von Chañarcillo in Chili (2) mitgetheilt. Die schwefelgelben, stark durchscheinenden, auf dem Bruch diamantglänzenden und äufserst leicht parallel der Basis spaltbaren Krystalle bezeichnete er als Combination von M . b$^{1}/_{4}$. b$^{1}/_{2}$. b 2 . P, nach Naumann's Bezeichnung = ∞ P . 0 P . 4 P . 2 P . $\frac{1}{2}$ P. Die Messung ergab 0 P : 4 P = 104°52′, 0 P : 2 P = 118°1′, 0 P : $\frac{1}{2}$ P = 155°35′, 0 P : ∞ P = 90°, ∞ P = 120°, ∞ P : 4 P = 165°, ∞ P : 2 P = 152°10′ und 2 P : 4 P = 167°. — Aus dem Mittel der beiden ersten Winkel, welche Descloizeaux als Leitwinkel benutzte, ergiebt sich das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe für die von Descloizeaux angenommene Grundgestalt = 0,8142. Descloizeaux hob hervor, dafs nach den erhaltenen Resultaten das Jodsilber isomorph (homöomorph) mit dem Greenockit sei.

A. Damour (3) hat das vorstehende Jodsilber (I), und J. L. Smith (4) ein gleichfalls aus Chili stammendes Jodsilber (II, III) analysirt. Das spec. Gewicht des ersteren war = 5,707 und das des letzteren = 5,366.

	Ag	J	Cl	Cu	Summe
I	45,72	54,03	—	—	99,75
II	46,52	52,93	Spur	Spur	99,45
III	46,38	53,11	Spur	Spur	99,49

Die Formel dieses Jodsilbers ist hiernach = AgJ. Sie setzt 54,04 Jod und 45,96 Silber voraus.

(1) Ann. ch. phys. [3] XL, 85; im Ausz. Pharm. Centr. 1854, 539; Jahrb. Miner. 1854, 451; Arch. ph. nat. XXV, 78. — (2) Jahresber. f. 1853, 854. — (3) Ann. min. [5] IV, 329. — (4) Sill. Am. J. [2] XVIII, 374; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 457; Pharm. Centr. 1855, 6.

Th. Scheerer (1) hat zu beweisen versucht, dafs die von G. Rose für Pseudomorphosen nach Amphibol und nach Augit erklärten Serpentinkrystalle von Easton in Nordamerika gleich denen von Snårum ursprüngliche Krystalle seien. Er giebt die Aehnlichkeit der ersteren mit der gewöhnlichen Form ∞ P . ∞ P ∞ . (∞ P ∞) . P . 0 P der Hornblende zu, jedoch seien die Winkelverschiedenheiten zu grofs, als dafs eine Identität der Formen beider angenommen werden könne. Bei der Messung mittelst des Anlegegoniometers fand er nämlich P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 143°57′, 0 P : ∞ P ∞ = 112°4′ und 0 P : P 142°53′, während die entsprechenden Hornblendewinkel = 148°30′, 104°50′ und 148°30′ sind. Aufserdem seien die Krystalle innen krystallinisch, glasglänzend, grünlichgelb, stark durchscheinend und zeigten deutliche Blätterdurchgänge nach ∞ P und nach (∞ P ∞), wovon der letztere nur am Anthophyllit beobachtet sei, welcher meistens nur derb vorkomme. Bei dem Serpentin in Augitform stimmen zwar die meisten Winkel mit den entsprechenden Augitwinkeln nahe überein, jedoch sei nach G. Rose's eigenen Messungen mittelst des Reflexionsgoniometers der wichtigste Winkel P ∞ : ∞ P ∞ um 2°4′ gröfser, als bei irgend einem Augit, und aufserdem trage der Serpentin Flächen, welche bisher noch an keinem Augit beobachtet wurden. — Da beide Serpentinformen bei verschiedenen Hauptaxen doch nahe gleiche Nebenaxen haben, so nimmt Scheerer für die Krystalle mit zwei gleichen Axen eine biaxe Isomorphie an, im Gegensatz zu der gewöhnlichen polyaxen Isomorphie. Pseudomorphosen. Serpentin nach Amphibol u. Augit.

C. v. Hauer (2) erhielt bei der Analyse eines sehr reinen Exemplars von Gieseckit (3) die folgenden Resultate : Gieseckit.

(1) Pogg. Ann. XCII, 287; im Ausz. Instit. 1854, 308. — (2) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst., V. Jahrg., 1854, 76; J. pr. Chem. LXIII, 26; Jahrb. Miner. 1854, 693. — (3) Jahresber. f. 1853, 857; f. 1852, 901.

Gieseckit.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	MnO	KO	HO	Summe
I	46,40	26,60	6,30	8,35	Spur	4,84	6,76	99,25
II	45,36	27,27	—	7,39	—	—	6,87	—

Dafs das Eisen als Oxydul vorhanden sei, schlofs Hauer aus der grünen Farbe der Krystalle, sowie aus der bräunlich-rothen Farbe nach dem Glühen. Das spec. Gew. war = 2,78. Nach Hauer ist der Gieseckit wahrscheinlich aus Cordierit entstanden.

Apatit nach Herderit?

Von J. F. L. Hausmann aufmerksam gemacht, dafs eine wesentlich aus Apatit bestehende und bereits von Zippe (1) beschriebene Pseudomorphose von Schlackenwalde hinsichtlich ihrer Form mit dem Prosopit (2) Aehnlichkeit habe, untersuchte Scheerer (3) diese Pseudomorphose genauer und fand, dafs dieselbe wirklich in dieser Beziehung mit dem Prosopit und dem Datolith übereinstimme, während sie mit dem Herderit biax-isomorph sei. Die qualitative Analyse ergab als gegenwärtige Bestandtheile Kalk, Manganoxydul und etwas Eisenoxyd, in Verbindung mit Phosphorsäure, nebst einer Spur Thonerde. Scheerer glaubt, dafs die ursprüngliche Zusammensetzung nicht die des Prosopits, sondern die des Herderits gewesen sei (der Herderit ist bis jetzt auch nur qualitativ untersucht).

Aufser den vorstehenden sind noch Pseudomorphosen beschrieben worden von A. Kenngott (4), Nöggerath (5), Kjerulf (6), G. Bischof (7) und von E. Söchting (8).

Paramorphosen.

Th. Scheerer hat in einer besonderen Schrift (9) und in mehreren Abhandlungen in Poggendorff's Anna-

(1) Verhandl. d. Gesellsch. d. vaterl. Museums in Böhmen, 1832, 43. (2) Jahresber. f. 1853, 858. — (3) Pogg. Ann. XCII, 612. — (4) Wien. Acad. Ber. XIII, 467. — (5) Jahrb. Miner. 1854, 710 aus d. Verhandl. d. Niederrhein. Gesellsch. f. Natur- u. Heilk., 1854 (8. Aug.). — (6) Jahrb. Miner. 1854, 344 aus d. Verh. d. niederrhein. Gesellsch. f. Natur- u. Heilk., 1854 (9. Jan.). — (7) Jahrb. Miner. 1854, 346 aus d. Verh. d. niederrhein. Gesellsch. f. Natur- u. Heilk., 1854 (19. Jan.). — (8) Zeitschr. f. d. gesammten Naturwissensch. II, 30. — (9) Der Paramorphismus und seine Bedeutung in der Chemie, Mineralogie u. Geologie. Braunschweig 1854.

len neue Mittheilungen über Paramorphosen (1) gemacht. — Er theilt dieselben ein in homoaxe, polyaxe und heteroaxe Paramorphosen (2). Bei den ersteren liegen die constituirenden Krystalltheilchen mit ihren Hauptaxen parallel der Hauptaxe der äufseren Form, und bei den zweiten symmetrisch nach mehreren Axen, während bei den letzteren keine regelmäfsige Anordnung stattfindet. Die ersteren zerfallen weiter in massiv-krystallinische, wovon der Uralit das einzige bis jetzt bekannte Beispiel wäre, und in strahlig- oder faserig-krystallinische, zu welchen aufser mehreren asbestartigen Pyroxenen auch ein von Breithaupt unter der Bezeichnung Pitkarandit (vergl. S. 874.) aus St. Petersburg erhaltenes Mineral gehört. Der Krokydolith wäre eine homoaxe Paramorphose mit augitförmigen Individuen von der Zusammensetzung und in der äufseren Form des Amphibols. Scheerer hält es für möglich, dafs analog der Hornblendesubstanz auch die Augitsubstanz zweierlei Paramorphosen bilden könne, mit äufserer Amphibol und innerer Augitform und umgekehrt. Zu den ersteren zählt er den Talk-Diallag von Presnitz in Böhmen, zu den letzteren den Traversellit (vergl. S. 875.).

Homoaxe, polyaxe und heteroaxe Paramorphosen.

Krokydolith.

Talk-Diallag.

Bei wiederholter Messung des Spreusteins (3), welchen H. Dauber (4) für eine Pseudomorphose nach Feldspath erklärte, bestimmte Scheerer (5) $\infty P = 126^\circ$, $\infty P : (\infty P \infty) = 117^\circ$, $P = 136^\circ$ im klinodiagonalen Hauptschnitt, sowie die Neigung der Klinodiagonale zur Hauptaxe $= 74^\circ$, und behauptet wiederholt die Eigenthümlichkeit der Krystallisation des Palaeo-Natroliths, obwohl dieselbe grofse Aehnlichkeit mit derjenigen des Amphibols und des Feldspaths habe. Aufser den oben erwähnten Formen beobachtete er noch $P \frac{3}{4}$, $P \frac{1}{3}$, $- P \frac{1}{3}$, $- P \infty$, $- \frac{3}{2} P \infty$, $\infty P \frac{3}{2}$, $\infty P \frac{3}{4}$, $\infty P \frac{9}{4}$. — Als neue Paramorphosen führte Scheerer folgende Mineralien auf:

Spreustein. (Palaeo-Natrolith.)

(1) Jahresber. f. 1852, 902; f. 1853, 860. — (2) Pogg. Ann. XCI, 378. — (3) Jahresber. f. 1853, 861. — (4) Pogg. Ann. XCII, 251. — (5) Pogg. Ann. XCI, 386; XCIII, 95.

Epidot nach Palaeo-Epidot.

1) Epidot nach Palaeo-Epidot (1), von Scheerer selbst auf einer Halde der Näskil-Gruben bei Arendal gefunden. Das Mineral hat eine dem Augit sehr ähnliche äufsere Form, welche diesem analog als eine Combination von ∞ P . ∞ P ∞ . (∞ P ∞) . P . 0 P . P ∞ zu bezeichnen wäre, jedoch ist die Neigung von 0 P : ∞ P ∞ = 99°5′ und von P ∞ : ∞ P ∞ = 115°, während ∞ P nahe wie beim Augit = 87° gefunden wurde. Die Structur ist krystallinisch-körnig (marmorartig) und stellenweise zeigen sich Spaltungsrichtungen, denen des normalen Epidots entsprechend. Eine von R. Richter ausgeführte Analyse gab folgende Resultate:

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	HO	Summe
38,84	25,45	10,88	22,62	2,41	100,20

Scheerer berechnete hiernach die Formel 3 RO, 4 [SiO_3], welche auch einigen normalen Epidoten zukommen soll, während die übrigen die Formel 2 RO, 3 [SiO_3] haben.

Cyanit nach Andalusit.

2) Cyanit nach Andalusit. Hierher zählt Scheerer einige von Haidinger (2) beschriebene Andalusite, welche aus einem fein bis grobkörnig-krystallinischen Aggregat von Cyanit-Individuen bestehen.

Pitkarandit.

3) Pitkarandit von Pitkaranda in Finnland (3). Das lauchgrüne Mineral hat die Form ∞ P ∞ . (∞ P ∞) . P ∞ des Salits, ist nur nach einer Richtung, nämlich nach ∞ P ∞ spaltbar, und die Spaltungslamellen bestehen aus unter sich und mit der Hauptaxe des Krystalls parallelen Fasern, welche sich öfters über P ∞ hieraus verlängern und diese Fläche rauh machen. Eine von R. Richter ausgeführte Analyse gab die neben I stehende procentische Zusammensetzung.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	HO	Summe
I	61,25	0,41	—	12,71	0,83	9,17	13,30	—	2,52	100,19
II	60,06	5,67	0,67	1,68	—	—	27,13	—	4,62	99,83
III a	57,09	3,94	—	1,14	4,83	23,08	8,34	—	—	98,42
b	57,61	4,13	—	1,12	4,51	22,71	9,38	0,39	—	99,85

nebst Spuren von Schwefel und Phosphorsäure bei III b.

(1) Pogg. Ann. XCI, 387. — (2) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst., 1851, 350. — (3) Pogg. Ann. XCIII, 100.

Scheerer berechnete für den Pitkarandit die Amphibolformel 9 (RO, SiO_3) + 3 (RO), 2 SiO_3; (a + 3 b), und für ein anderes ebenfalls nach einer einzigen Richtung spaltbares und faseriges Mineral aus Finnland, welches die neben II stehende Zusammensetzung gab, die Formel 6((RO), [SiO_3]) + 3(RO), 2[SiO_3] (1). Hierher stellte Scheerer auch eine nach den Analysen von Pfitz und von R. Richter (siehe oben neben III a und b) mit dem Pitkarandit gleich zusammengesetzte Eisenhohofen-Schlacke (2) von Rufskberg bei Temesvar im Banat, welche die Form des Augits bei faseriger Structur hat, aber auch bei gleicher Zusammensetzung, wie Scheerer glaubt, in der äufseren Form der Hornblende krystallisirt. Pitkarandit. (Schlacken-Pitkarandit.)

4) Traversellit von Traversella in Piemont (3). Diese nach Scheerer mit Blum's (4) asbestartigem Strahlstein nach Malakolith identische Paramorphose hat die augitische Form ∞P . ∞P∞ . (∞P∞) . P∞, zeigt dieselbe innere Beschaffenheit wie der Pitkarandit, und gab bei einer von R. Richter ausgeführten Analyse folgende Resultate: Traversellit.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	Summe
52,39	1,21	20,46	7,93	14,41	3,69	100,09

Scheerer berechnete dafür die Formel 3 (RO), 2 [SiO_3]; (3 a + b).

Als Conistonit bezeichnete R. P. Greg (5) ein von Marrat auf der Kupfergrube bei Coniston in Cumberland entdecktes Mineral, wo es auf einem dem Kobaltbeschlag ähnlichen Mineral (nach Heddle wahrscheinlich oxals. Kobalt) in kleinen farblosen, glasglänzenden, durchscheinenden Kryställchen von Härte 2,2 und 2,05 spec. Gew. vorkommt. Die nicht spaltbaren Kryställchen sind Combinationen eines rhombischen Prismas ∞P mit $\bar{P}$∞ und zuweilen Organoïde. Conistonit.

(1) Wegen der Formeln vgl. Jahresber. f. 1851, 752. — (2) Pogg. Ann. XCIII, 104. — (3) Pogg. Ann. XCIII, 109. — (4) J. R. Blum, die Pseudomorphosen, 162. — (5) Sill. Am. J. [2] XVII, 333. 440; im Ausz. J. pr. Chem. LXII, 379; Pharm. Centr. 1854, 447.

Conistonit. $\breve{P}\infty$, deren Neigungsverhältnisse Greg wie folgt bestimmte: $\infty P = 97^{\circ}5'$, $\breve{P}\infty = 96^{\circ}50'$, beide im brachydiagonalen Hauptschnitt, $\bar{P}\infty = 86^{\circ}30'$ im makrodiagonalen Hauptschnitt, $\infty P : \bar{P}\infty = 122^{\circ}55'$, $\infty P : \breve{P}\infty = 117^{\circ}30'$, und $\breve{P}\infty : \bar{P}\infty$ $121^{\circ}0'$. (Von $\breve{P}\infty$ und $\bar{P}\infty$ ausgehend, deren Flächen nach Greg am besten glänzten, während die von ∞P nur wenig Glanz hatten, ergiebt sich das Verhältnifs der Axe zur Makrodiagonale und Brachydiagonale = 0,887 : 1 : 0,834, dann müfste jedoch $\infty P = 100^{\circ}18'$ sein. Von ∞P ausgehend erhält man die Brachydiagonale = 0,883, also nahe gleich der Axe.) Nach M. F. Heddle löst sich das Mineral in Chlorwasserstoffsäure ohne Brausen leicht auf und die Lösung giebt mit Ammoniak einen Niederschlag. Beim Erhitzen giebt es aufser Wasser Kohlenoxydgas und braust dann mit Säuren. Die quantitative Analyse gab 21,055 pC. Kalk, 0,822 Magnesia und Natron, 28,017 Oxalsäure und 49,155 Wasser, wonach Heddle die Formel $CaO, C_2O_3 + 7 HO$ berechnete. (Der Whewellit, oxals. Kalk, ist bekanntlich nach Sandall's Analyse = $CaO + C_2O_3 + HO$; vergl. auch Thierschit (1).)

Melan-Asphalt. C. M. Wetherill (2) hat eine von anderen als bituminöse Kohle bezeichnete Substanz aus der Steinkohlengrube Albert bei Hillsborough in Neu-Braunschweig Melan-Asphalt genannt. Die mit derselben (*A*) und mit Asphalt von Cuba (*B*) angestellte vergleichende Untersuchung ergab in *A* 4 Th. in Aether und 30 Th. in Terpentinöl Lösliches, neben 36 Th. Rückstand, und in *B* 34 Th. in Aether und 60 Th. in Terpentinöl Lösliches, neben 6 Th. Rückstand. Die Elementaranalyse ergab in :

	C	H	O und N	Summe
A	86,123	9,871	4,006	100,00
B	82,670	9,141	8,189	100,00

(1) Jahresber. f. 1853, 862. — (2) Sill. Am. J. [2] XVII, 130, aus Trans. Am. Phil. Soc. X, 353; im Ausz. J. pr. Chem. LXI, 255; Jahrb. Miner. 1854, 816.

Braunes Erdharz. (Pyroretin.)

Das von Rochleder (1) untersuchte braune Erdharz, jetzt Pyroretin genannt, fand sich nach A. E. Reufs (2) in grofsen knollen- und plattenförmigen, sehr spröden, bräunlich-schwarzen, pechglänzenden Massen von 1,185 spec. Gew. in der Braunkohlengrube Segen Gottes bei Salesl unweit Aufsig in Böhmen. Eine neue, von J. Staněk ausgeführte Analyse gab für das durch Behandlung mit Alkohol und Aether gereinigte Harz 81,09 pC. Kohlenstoff, 9,47 Wasserstoff und 9,44 Sauerstoff, und für die humusartige Materie im Mittel aus zwei Verbrennungen 76,70 pC. Kohlenstoff, 7,31 Wasserstoff und 15,99 Sauerstoff.

Ozokerit (Erdwachs).

Das S. 608 erwähnte Erdwachs (Ozokerit) fand sich zu Borystow bei Drohobiez in Galizien in von Erdpech durchdrungenem Thon in bedeutender Menge in Form von knetbaren, dunkel-schwarzbraunen, durchscheinenden Ballen von 0,944 spec. Gewicht.

(1) Jahresber. f. 1851, 824. — (2) Wien. Acad. Ber. XII, 551; im Ausz. J. pr. Chem. LXIII, 155; Pharm. Centr. 1854, 602.

Chemische Geologie.

Allgemeines. Physik der Erdbeben.

Hinsichtlich der Untersuchungen von Perrey über den Einflufs des Mondes auf die Erdbeben vgl. S. 111.

Volumveränderung durch Krystallisation.

Auf die Untersuchungen von O. Volger (1) über Volumveränderungen, die durch Krystallisation hervorgerufen werden, verweisen wir hier ihres geologischen Ursprungs und ihrer Anwendung wegen.

Entstehung von Gesteinen. Studien an Hüttenproducten.

Hausmann bespricht bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über Eisenhohofen-Schlacken (2) die hohe Wichtigkeit der Hüttenproducte für die Betrachtung der vulkanischen Felsarten, insbesondere auch ihrer Aggregat- und Structurverhältnisse. Auch K. C. v. Leonhard hat den Gegenstand aufgenommen und bereits einige Mittheilungen über seine Untersuchungen gemacht (3).

Künstliche Mineralbildung.

Daubrée hat seine Versuche (4) zur künstlichen Nachbildung von Mineralien, namentlich solcher, die in den krystallinischen und metamorphischen Gesteinen vorkommen, durch die Einwirkung von Chlorüren und Fluorüren in Dampfform, mit ausgezeichnetem Erfolge fortgesetzt (5) und aus denselben wichtige geologische Schlüsse gezogen. Er nimmt diese Entstehungsweise, ohne sie für ausschliefs-

(1) Vgl. S. 10. — (2) Vgl. S. 9. 775. 817. — (3) Jahrb. Miner. 1853, 641; 1854, 129; 1855, 129. — (4) Jahresber. f. 1849, 11; f. 1851, 16. — (5) Vgl. S. 8.

lich zu halten, für eine Menge von Mineralien in Anspruch, wie z. B. für den in Gesellschaft der Granate am Ural und in Piemont vorkommenden Diopsid, für den Adular und Periklin der Alpen, für den Epidot und Axinit von Oisans, für den Korund, den Spinell, den Periklas, den Chondrodit, den Franklinit, das rothe Zinkoxyd, den Eisenglanz, den Magneteisenstein und viele andere in krystallinischen Kalksteinen, in Spalten oder innerhalb der Gesteine vorkommende Mineralien, indem es ihm in der That gelungen ist, die meisten derselben und noch viele andere wohl krystallisirt darzustellen. Die Art des Zusammenvorkommens des Quarzes und der Silicate in den granitischen Gesteinen, indem die schwieriger schmelzbare Kieselerde oft nach dem leichter schmelzbaren Feldspathe fest wurde, welcher Umstand bei allen Hypothesen über die Bildung derselben eine so grofse Schwierigkeit verursachte, erhält durch diese neuen Erfahrungen ihre Erklärung, indem Daubrée fand, dafs der Quarz zu derselben Zeit oder selbst später, als die leichter schmelzbaren Silicate krystallisirte, und zwar bei einer die Rothglühhitze nicht übersteigenden Temperatur, die folglich noch weit unter ihrem Schmelzpunkte blieb. Da der Glimmer in der Hitze Fluorsilicium, Fluorbor oder Fluorlithium abgiebt, so dürfe man wohl die Gegenwart dieser Verbindungen, so wie des Fluoraluminiums in dem Granittaige annehmen, obgleich man sie jetzt in den vulkanischen Essen vermisse. Das Chlor finde sich ebenfalls in beträchtlicher Menge in gewissen Gesteinen, wie in dem Zirkonsyenit von Norwegen und in dem Miascit vom Ilmengebirge, und habe wahrscheinlich das Zirkon, das Tantal und die übrigen, beinahe ausschliefslich diesen Gesteinen angehörigen seltenen Elemente herbeigeführt.

Künstliche Mineralbildung.

Hieran reihen sich die Untersuchungen von H. und Ch. Sainte-Claire Deville, deren Resultate in diesem Jahresbericht S. 850 u. 852 mitgetheilt sind.

Wir erinnern hier auch an die S. 324 besprochenen Versuche von J. G. Forchhammer zur künstlichen Dar-

stellung des Apatits durch Zusammenschmelzen des Chlornatriums mit phosphors. Kalk.

Gültigkeit d. Bunsen'schen Gesetzes für die krystallinischen Schiefergesteine.

F. Schönfeld und H. E. Roscoe (1) haben Gneufs, Glimmerschiefer und Protogyn untersucht, und gefunden, dafs das Bunsen'sche Gesetz (2) der Gesteinsmischungen auch für diese Gesteine Geltung habe. Den Werth von *α* (normalpyroxenische Masse) in der Formel berechneten sie nicht blofs aus dem Kieselerdegehalt, sondern auch aus den übrigen Bestandtheilen, und legten das Mittel der so gefundenen Zahlen der Berechnung zu Grunde.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe	Berechnet für *α*
A	69,45	14,24	6,54	2,66	1,35	2,52	4,02	0,52	101,30	—
A a	68,91	20,61		2,65	1,34	2,50	3,99	—	100,00	—
A b	67,96	19,15		4,67	2,32	2,41	3,49	—	100,00	0,4473
B	67,32	16,08	4,52	3,87	1,54	5,08	2,98	0,43	101,82	—
B a	66,35	20,37		3,81	1,52	5,01	2,94	—	100,00	—
B b	66,10	20,20		5,35	2,75	2,25	3,35	—	100,00	0,5989
C	71,41	14,45	2,58	2,49	1,11	2,77	3,05	1,25	99,11	—
C a	72,98	17,40		2,55	1,13	2,83	3,11	—	100,00	—
C b	70,27	17,85		3,80	1,78	2,63	3,67	—	100,00	0,2942
D	74,51	13,05	3,85	3,26	0,48	2,31	3,64	—	101,10	—
D a	73,65	16,69		3,22	0,55	2,28	3,61	—	100,00	—
D b	72,17	17,01		3,40	1,03	2,62	3,77	—	100,00	0,2324
E	76,55	12,86	0,85	2,47	0,12	5,29	3,03	—	101,17	—
E a	75,69	13,51		2,45	0,12	5,24	2,99	—	100,00	—
E b	76,67	14,23		1,44	0,28	3,20	4,18	—	100,00	Normaltrachytisch

A Bauschanalyse eines Glimmerschiefers vom rechten Ufer der Eisack, der aus vorherrschendem Glimmer mit Quarz und Feldspath besteht, und ganz von Granat durchschwärmt ist. Spec. Gew. 3,1410. *A a* ist die Analyse auf 100 und wasserfreie Substanz berechnet. *A b* ist die berechnete Zusammensetzung nach der Bunsen'schen Formel. — *B* Analyse eines körnig-streifigen Gneufses von Cachoëira da Campo in Brasilien, besteht aus Orthoklas, Quarz und Glimmer. Spec. Gew. 2,6128. *B a* und *B b* wie oben. — *C* Protogyn von der Nordseite des Montblanc. Spec. Gew. 2,7088. — *D* grobflaseriger Gneufs aus Norberg in Schweden, besteht aus Orthoklas, Oligoklas, Quarz und Glimmer. Spec. Gew. 2,6374. — *E* ein in Granit übergehender Gneufs von derselben Localität, feinkörniges Gemenge von Orthoklas und Quarz.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCI, 302; Pharm. Centr. 1854, 845; J. pr. Chem. LXIII, 468; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XIX, 430. — (2) Jahresber. f. 1851, 847; f. 1853, 864. 868.

Th. Kjerulf (1) hat eine grofse Zahl von Gesteinen aus der Umgegend von Christiania und anderen Orten untersucht (Melaphyre, Grünsteine, Syenite, Porphyre, Granite und Thonschiefer), mit Rücksicht auf die Bunsen'schen Gesteinsmischungsgesetze. Die allgemeine geognostische Beschaffenheit von Christiania als bekannt voraussetzend soll hier nur erwähnt werden, dafs nach Kjerulf unter den daselbst auftretenden mannichfachen Gangbildungen die sogenannten Eurite (Nr. *15*, *16*) die ältesten sind; diese verlaufen in grauen Syenit (*12*, *13*); dann kommen die Syenit-Porphyre (*8*, *9*, *10*); Gänge wie *9* verlaufen in den rothen Syenit (*11*). Dann folgt der Rhomben-Porphyr (*1*, *2*) und zuletzt die Grünsteine, welche alle anderen Bildungen durchsetzen (*4*, *5*, *6*). Bisher waren die Syenit-Porphyre *12* und *13* mit den Rhomben-Porphyren *1* und *2*, die Eurite *15* und *16* mit wahren Felsit-Porphyren, wie *19* und *20* verwechselt worden, obschon sich diese ganz anders verhalten. — Vergleicht man Nr. *3* mit *1*, *2* oder *5*, oder Nr. *21*, *22*, *23*, *24* mit einander, so sieht man, dafs die sogenannten silificirten Schiefer aus der Nähe des Syenits nicht kieselreicher sind, als die gewöhnlichen Thonschiefer; sie sind nur härter geworden. — Die rothen Gebirgsarten, z. B. der rothe Granit mit Orthoklas und Turmalin (*18*), im Vergleich mit dem grauen Syenit von Margola (*14*), sind alle eisenärmer; der letztere ist identisch mit dem Eurite (*16*).

Gültigkeit d. Bunsen'schen Gesetzes für die krystallinischen Massengesteine.

1. Melaphyr, sogenannter Rhomben-Porphyr beim Hofe Riis. Gang- und stromähnlich. — *2*. Melaphyr, sogenannter Rhomben-Porphyr. Spitze des Vettakollen. Gang- und stromähnlich. — *3*. Melaphyr, sogenannter Hornstein-Porphyr von Barnekjern am Vettakollen. Gang regelmäfsig. — *4*. Grünstein, gewöhnlich kleinkörnig, von Snuserud. Gang regelmäfsig. — *5*. Grünstein, grofskörnig, von Kastellet bei Montebello. Gang unregelmäfsig. — *6*. Grünstein, basaltisch mit Säulenstructur, von Ullernaas. — *7*. Augit-Gestein von Mulatto bei Predazzo. Gang. — *8*. Rother Syenit-Porphyr von Ullernaas. Mächtiger Gang.

(1) Jahrb. Min. 1854, 299.

Gültigkeit d. Bunsen'schen Gesetzes für die krystallinischen Massengesteine.

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_3	54,888	56,0	52,970	54,356	50,142	46,214	42,978	63,821
Al_2O_3	16,480	18,0	19,180	16,388	16,428	13,500	16,578	15,142
FeO	10,055	7,585	9,180	10,593	12,793	13,178	14,143	5,367
CaO	4,009	3,448	7,056	5,494	6,489	7,480	8,640	2,646
MgO	0,739	3,541	1,861	2,825	4,359	8,131	4,142	1,245
KO	6,302	3,659	2,952	2,0	1,544	2,040	1,920	4,558
NaO	7,041	5,013	3,614	5,896	4,558	1,282	1,802	4,040
HO u. a.	0,601	0,779	1,386	3,009	2,400	5,658	7,800	1,542
CO_2	—	—	—	—	0,362	1,289	—	—
Summe	100,115	98,925	98,149	100,961	99,065	98,772	98,008	98,361

Auf Hundert und wasserfreie Substanz berechnet :

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_3	55,16	57,59	54,74	55,91	52,07	50,33	47,64	65,92
Al_2O_3	16,56	18,51	19,77	16,74	17,06	14,70	18,38	15,64
FeO	10,10	7,80	9,49	10,79	13,28	14,35	15,68	5,54
CaO	4,03	3,55	7,29	5,61	6,73	8,14	9,58	2,73
MgO	0,74	3,64	1,92	2,89	4,53	8,86	4,59	1,29
KO	6,33	3,76	3,05	2,04	1,60	2,22	2,13	4,71
NaO	7,08	5,15	3,74	6,02	4,73	1,40	2,00	4,17

9. Syenit-Porphyr, grauer und rother von Gansta. Mächtiger Gang. — *10.* Rother Syenit-Porphyr von Huk. Mächtiger Gang. — *11.* Rother Syenit, vollkommen krystallinisch, von Vettakollen. Massiv. — *12.* Grauer Syenit, vollkommen krystallinisch, von Ullernaas. Massiv. *13.* Grauer Syenit, vollkommen krystallinisch, von Vettakollen. Massiv. — *14.* Grauer Syenit, vollkommen krystallinisch. Margola bei Predazzo. Massiv. — *15.* Sogenannter Eurit, blau. Makrelbak. Lagerförmig. — *16.* Sogenannter Eurit, blau. Studenterbjerg. Lagerförmig.

	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO_3	64,285	61,714	62,520	53,642	56,785	58,050	53,854	58,5
Al_2O_3	15,607	15,857	14,130	15,714	16,642	17,714	15,428	18,142
FeO	4,178	5,077	7,380	11,121	9,577	8,293	9,297	7,071
CaO	2,160	2,400	3,360	6,874	5,120	5,808	6,734	2,886
MgO	1,246	1,099	1,508	2,594	2,634	2,971	1,142	1,505
KO	4,918	3,706	3,050	2,887	2,547	3,244	3,399	2,356
NaO	4,664	4,664	6,250	3,731	5,300	2,977	4,359	5,529
HO u. a.	1,100	2,634	1,200	0,755	1,266	1,337	2,316	3,454
FeS_2	—	—	—	—	—	—	0,785	Spur
CO_2	—	—	—	Spur	—	—	—	—
Summe	98,158	97,151	99,398	97,318	99,871	99,494	97,314	99,443

Auf Hundert und wasserfreie Substanz berechnet :

	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO_3	66,23	65,30	63,67	55,55	57,59	59,14	56,88	60,94
Al_2O_3	16,08	16,78	14,39	16,27	16,88	18,05	16,29	18,90
FeO	4,30	5,37	7,52	11,52	9,71	8,45	10,32	7,37
CaO	2,23	2,54	3,42	7,12	5,19	5,92	7,11	3,01
MgO	1,29	1,16	1,53	2,69	2,67	2,11	1,21	1,57
KO	5,06	3,92	3,11	2,99	2,58	3,30	3,59	2,45
NaO	4,81	4,93	6,36	3,86	5,38	3,03	4,60	5,76

Gültigkeit d. Bunsen'schen Gesetzes für die krystallinischen Massengesteine.

17. Feldstein-Porphyr, rother, mit Orthoklas. Margola. Gangförmig. — *18.* Rother Granit mit Orthoklas. Mulatto bei Predazzo. Massiv. — *19.* Rother Felsit-Porphyr. Ny-Holmen. Massiv. — *20.* Quarzführender Felsit-Porphyr bei Vettakollen. Gang. — *21.* Thonschiefer, sogenannter Griffelschiefer. Unbekannter Fundort. — *22.* Thonschiefer, harter, eingeschlossen in Grünsteingang. — *23.* Dunkler harter Schiefer, in der Nähe von Syenit. Vettakollen. — *24.* Leichter harter Schiefer, sogenannter Hornstein, nahe bei Syenit von Vettakollen. — *25.* Feldspath aus den blauen lagerförmigen »Euriten«.

	17	*18*	*19*	*20*	*21*	*22*	*23*	*24*	*25*
SiO_2 .	59,170	70,725	75,193	76,550	54,428	57,500	61,285	54,571	61,589
Al_2O_3	19,780	14,161	10,857	8,214	15,928	16,714	14,648	10,642	21,297
FeO .	1,710	3,225	3,214	4,050	8,421	8,356	9,000	6,685	1,066
CaO .	3,920	1,026	0,480	0,240	3,560	4,000	2,220	13,720	2,681
MgO .	0,401	0,659	0,358	0,244	3,508	4,525	3,682	6,725	0,235
KO .	4,030	5,366	3,083	3,628	3,435	3,281	5,095	3,474	6,010
NaO .	3,541	2,544	3,976	3,922	0,742	2,109	1,590	1,378	4,159
HOu.a.	3,400	1,100	0,707	1,392	7,187	2,476	1,728	1,078	—
FeS_2 .	—	—	—	0,66 (1) (20 und 21 zusammen)		—	—	—	—
CO_2 .	2,524	—	—			—	—	0,145	—
Summe	98,426	98,806	97,868	98,240	97,864	98,961	99,248	98,418	96,987

(1) Kohle.

Auf Hundert und wasserfreie Substanz berechnet :

	17	*18*	*19*	*20*	*21*	*22*	*23*	*24*	*25*
SiO_2 .	63,97	72,39	77,39	79,04	60,47	59,60	62,85	56,15	63,48
Al_2O_3	21,33	14,49	11,18	8,48	17,66	17,29	15,02	10,89	21,95
FeO .	1,85	3,30	3,31	4,18	9,36	8,67	9,23	6,88	1,09
CaO .	4,24	1,05	0,49	0,25	3,96	4,15	2,27	14,12	2,70
MgO .	0,43	0,68	0,37	0,25	3,90	4,69	3,78	6,92	0,30
KO .	4,36	5,49	3,17	3,75	3,82	3,41	5,22	3,58	6,19
NaO .	3,82	2,60	4,09	4,05	0,83	2,19	1,63	1,42	4,29

Thätigkeit d. Organischen zur Bildung v. Gesteinen.

Die Untersuchungen Ehrenberg's (1) von Proben des Meergrundes, welche bei den Tiefmessungen von Maury aus dem atlantischen Ocean mit dem Senklothe heraufgebracht wurden, belehren uns, dafs auch in einer Tiefe von 10800, 12000 und 12900 Fufs zahlreiche organische Formen zur Bildung von Gesteinsmaterial beitragen. Die Erden sind kalkhaltig, und der Kalkgehalt besteht überwiegend aus kleinen Thierschalen, nur selten aus kleinen vereinzelt bei-

(1) Berl. Acad. Ber. 1854, 54. 236. 305; f. 1855, 173. Das grofse Werk von Ehrenberg : Mikrogeologie, Leipzig 1854, ist hier als das Umfassendste namhaft zu machen, was in irgend einer Literatur über die Gestein-bildende Thätigkeit der Organismen erschienen ist.

Thätigkeit d. Organischen zur Bildung v. Gesteinen.

gemischten Kalkkrystallen. Zuweilen ist der Boden Quarzsand, und besteht immer aus glatten, rundlichen, gerollten Quarzkörnern. In grofsen Tiefen fand sich auch Glimmer beigemischt, in geringen Tiefen kleine Fragmente von zelligem Bimstein. Die kleinen Schalthiere finden sich im tiefen Meeresgrunde nicht als leere todte ausgefaulte Schalen, sondern sie sind oft thierisch erfüllt, und Ehrenberg glaubt, dafs in 12000 Fufs Tiefe am Meeresboden nicht nur ein thierisches, sondern auch ein pflanzliches Leben existirt. An Masse überwiegen die Polythalamien, an Zahl der Arten die Polygastrica und Polycystina. Letztere sind in geringeren Tiefen seltener oder fehlen, und nehmen in grofser Tiefe sehr zu. Die Gesammtzahl der beobachteten Formen aus der Tiefe beträgt 150 Arten; an Lebensformen aus der Tiefe von über 6000 Fufs 120 Arten. Unter diesen sind 2 lebensfähige Arten von Pflanzen in rasenartiger Entwicklung, deren eine dunkelschwarzbraun gefärbt und weit verbreitet ist. Der kalkhaltige tiefe Meeresboden hat seinen thierischen Formen nach manche Aehnlichkeit mit der Kreidebildung und in dem Aeufseren mit Thon, ist aber weder Kreide noch Thon, sondern ein biolithischer Mergel, aus organischen Kalkschalen, organischen Kieselschalen und etwas unorganischem Quarzsand und Mulm, was am meisten Aehnlichkeit mit den Mergeln von Caltanisetta, Oran und Aegina hat, ohne damit übereinzustimmen. Die Annahme von Lyell, dafs der Salzgehalt mit der Tiefe des Meeres zunehme, wird durch Ehrenberg's Beobachtungen widerlegt. Der Boden wird von keiner Salzkruste bedeckt, noch sind die Erden sehr von Salz erfüllt, vielmehr findet sich ein fast unsalziger lebenreicher Schlamm- und Sandgrund. Ueber die Untersuchungen von Bailey über denselben Gegenstand vgl. Sill. Am. J. [2] XVII und Ehrenberg darüber in Berl. Acad. Ber. 1854, 191.

Ehrenberg (1) hat ferner die interessante Entdeckung

(1) Berl. Acad. Ber. 1854, 374. 384; f. 1855, 86. 172; Jahrb. Min. 1854, 735; Instit. 1855, 93.

gemacht, dafs die glaukonithaltigen Sande, Sandsteine, Mergel und Kalksteine, welche in den verschiedensten geologischen, selbst untersilurischen Bildungen vorkommen, neben den polythalamischen Kalkschalen, deren Trümmern und anderen organischen Resten, so wie unorganischen Theilen, vorherrschend aus meist deutlich erkennbaren Steinkernen von Polythalamien, oder aus in Kieselschalen umgewandelten Kalkschalen derselben, oder aus theilweiser Erfüllung einzelner Zellen derselben bestehen, deren Masse hauptsächlich ein einfach-lichtbrechendes grünes opalartiges Eisensilicat — eben die Glaukonitkörner — ist. Ehrenberg fand dieselben, und zwar nach langsamer Auflösung des Kalks in Salzsäure, in dem tertiären Glaukonit von Pontoise in Frankreich, in dem tertiären Glaukonit von Pierre-Laie bei Paris, in dem tertiären Grünsand von Wester-Egeln in Hannover, im Nummulitenkalk von Traunstein in Oestreich, in dem von Montfort, Dep. des Landes in Frankreich, in dem von Fontaine de la Medaille bei Montfort, in dem Grünsand unter dem Zeuglodonkalke von Alabama in Nord-Amerika, im Zeuglodonkalke selbst, in der röthlich-hellbraunen Kreide von Alabama, in welcher die Polythalamienzellen mit einem bald gelblichen, bald bräunlichen oder corallrothen Eisensilicat erfüllt sind, in der chloritischen Kreide von Werl in Westphalen, in dem oberen und unteren Grünsand von England, in dem Gault von Escragnolles, Dep. du Var, Frankreich, in dem Néocomien von Lales, Dep. du Var, Frankreich, in dem lockeren Grünsand des mittleren Jura bei Moskau, in dem festen Grünsandstein des mittleren Jura bei Moskau, und in dem untersilurischen Grünsandsteine bei Petersburg. — Die nesterweise und local vorkommenden Grün- oder Chloriterden verhalten sich dagegen unter dem Mikroscope als durchaus unorganische Bildungen.

Thätigkeit d. Organischen zur Bildung v. Gesteinen.

C. Dareste (1) fand, dafs die rothe Färbung, welche

Ursache der rothen Färbung des Meeres.

(1) Instit. 1854, 82.

Ursache der rothen Färbung des Meeres.

man häufig in dem chinesischen Meere sieht, von derselben Alge herrührt, die Ehrenberg auch im rothen Meere gefunden hatte, nemlich Trichodesmium erythraeum. Ob die gelbe Farbe des Meerwassers, die man dort ebenfalls beobachtet und von der das gelbe Meer seinen Namen hat, in derselben Alge seinen Grund hat, ist nicht unwahrscheinlich, indessen noch nicht durch directe Beobachtung entschieden.

Entstehung metamorphischer Gesteine und Krystalle.

J. Delanoue (1) macht einige treffende Bemerkungen über die Theorie des Metamorphismus der Gesteine, indem er annimmt, dafs die Elemente der metamorphischen Gesteine in den metamorphischen Schichten schon vorher existirt haben, nicht etwa in sie hineingetrieben worden sind, und glaubt namentlich von vielen Dolomiten, dafs ihre Bestandtheile vor der Krystallisation zugegen gewesen seien. Ein von ihm erwähnter Umstand, dafs er in einem äufserlich durchaus dolomitisch aussehenden Gesteine von Maubeuge, welches in einen schwarzen dichten magnesiafreien Kalkstein überging, nicht mehr Magnesia gefunden habe, als in dem unveränderten Kalkstein, verdient alle Beachtung und ermahnt zur Vorsicht bei der Bestimmung von Dolomiten blofs ihrem äufseren Ansehen nach.

W. Haidinger (2) beschreibt einige interessante Stufen von Brauneisenstein mit losen Kernen von Spatheisenstein und erläutert deren Bildung. In dem Zwischenraum zwischen Kern und Rinde liegt in dem einen Falle Sand, aus Quarz und Spatheisensteinkörnern gebildet; auch sind kleine Glimmerblättchen durch den verwitterten Spatheisenstein hindurch zerstreut. Haidinger nimmt an, dafs ursprünglich in einem tieferen Horizont krystallinischer Spatheisenstein mit etwas Quarz und Glimmerblättchen lagerartig auf Graúwacke vorhanden war, dafs später durch eine

(1) Bull. géol. [2] XI, 562; Instit. 1854, 285; Compt. rend. XXXIX, 365; Jahrb. Min. 1854, 781. — (2) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst., V. Jahrg., Nr. I, 183.

Niveauveränderung das Lager seine jetzige Neigung erhielt, in Trümmer ging, und dafs die Oxydation von Aufsen nach Innen begann, welcher vorausgehend der mechanische Verband der Individuen gelöst wurde, die körnige Structur verloren ging und Sand übrig blieb. — In dem andern Falle — bei Geoden von Hüttenberg in Kärnthen — erfolgte die Umwandlung des kohlens. Eisenoxyduls in Eisenoxydhydrat in der Weise, dafs das letztere theils an Ort und Stelle verblieb, theils abwärts geführt wurde, dort im Grunde der Geode liegen blieb, oder auch ein Theil des kohlens. Eisenoxyduls durch die bei der Oxydation frei werdende Kohlensäure an die Decke der nächsten Geode geführt wurde und als Glaskopfrinde die Decke überkleidete. Der im Spatheisenstein enthaltene Glimmer blieb unverändert und fiel von der Oberfläche auf den Boden. Als der Vorgang weiter ging, setzte sich Eisenoxydhydrat theils als Glaskopf, theils als Göthit ab, und es bildete sich ferner noch Wad. Die Stellung dieser Mineralien in der natürlichen Lage der Geoden beweist, dafs die Bildung in dieser Weise statt hatte und wahrscheinlich noch statt findet, denn dieselben sind zerklüftet, voll Drusen, und die Drusen enthalten stets Wasser, das oft erst nach langem Liegen auf der Halde beim Zerschlagen ausfliefst.

Entstehung metamorphischer Gesteine und Krystalle.

Nöggerath (1) beschreibt pseudomorphische Krystalle nach Kochsalz im Muschelkalk von Eicks in der Eifel. Es sind vierseitige quadratische Pyramiden, deren gleichschenkelige Dreieckflächen mit ihren Basen parallel treppenartig gefurcht sind, und von deren sechs einen dem unvollkommen ausgebildeten Salinensalz ähnlichen Würfel geben. Meist sind es einzelne Pyramiden, doch kommen auch einige oder selbst sechs zusammen verbunden vor. Hausmann (2) hatte bereits ähnliche Krystalle aus der Wesergegend be-

(1) Verhandl. d. naturhistor. Vereins d. Rheinlande, 1854, 385. — (2) Nachrichten von d. Univ. u. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. in Göttingen 1846, 113. 225.

Entstehung metamorphischer Gesteine und Krystalle.

schrieben, und C. List hatte in dem Muschelkalk der Pseudomorphosen einen 22,501 pC. betragenden Gehalt von kohlens. Magnesia und 0,008 pC. Chlornatrium nachgewiesen. — E. Strickland (1) fand pseudomorphe Krystalle nach Kochsalz in Mergeln des bunten Sandsteins von England.

Th. Scheerer (2) sucht mit Hülfe des von ihm so bezeichneten polymeren Isomorphismus (3) und Paramorphismus (4) Licht über die Entstehungsweise der krystallinischen Urgebirgsarten zu verbreiten, indem er sich namentlich gegen die Annahme einer allgemeinen Porosität der Gesteine und einer langsamen Umwandlung derselben auf nassem Wege (im Sinne G. Bischof's) ausspricht. Scheerer findet vielmehr in der Wirkung einer höheren Temperatur und eines höheren Druckes, bei ursprünglichem Wassergehalt der Masse, die hauptsächlichste Ursache der Bildung der genannten Gesteine. Da die mineralogischen Thatsachen, auf welche sich diese Theorieen stützen, in dem mineralogischen Theile dieses Berichts ihre Erörterung gefunden haben, so können wir hier auf dieselben und die dort mitgetheilten Citate verweisen (5).

Gerölle mit Eindrücken.

Köchlin-Schlumberger (6) hat auch in dem Vogesensandstein Gerölle von Quarz und Quarziten aufgefunden, welche mit Eindrücken versehen sind. — F. Römer (7) beobachtete dasselbe Phänomen im Conglomerat von Malmedy; v. Dechen (8) beschreibt solche Geschiebe, die auf dem Gute Weinburg unterhalb Rheineck nahe der Einmündung des Rheins in den Bodensee, Kanton St. Gallen, gesammelt wurden.

(1) Instit. 1854, 63. — (2) Der Paramorphismus u. s. w. (Braunschweig 1854). — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1147; f. 1850, 27; f. 1851, 19. 752. — (4) Jahresber. f. 1852, 902; f. 1853, 860. — (5) Vgl. S. 872 ff. — (6) Bull. géol. [2] XII, 87. — (7) Verhandl. des naturhist. Vereins d. Rheinlande 1854; Jahrb. Min. 1855, 82. — (8) Daselbst.

Zur Untersuchung der Wirkung von Alkalien auf Gesteine erhitzte Delesse (1) das Pulver derselben mit dem 5fachen Gewicht Kalihydrat und Wasser und bestimmte die Substanzen, welche darin enthalten waren (vergl. die Tab.). Analoge Resultate wurden durch Lösungen von Natron und kohlens. Alkalien erhalten. Da die die Gesteine durchdringenden Sickerwasser alkalische Salze enthalten, so müssen dieselben, nach Delesse, dadurch wesentlich zur Zersetzung der Gesteine und zur Pseudomorphosenbildung beitragen, eine Wirkung, welche nach der Tiefe zu bedeutend zunehmen und sich in der Bildung der Mineralwasser, Geiser, Schlammvulkane u. s. w. geltend machen mufs.

Zersetzung von Gesteinen. Einwirkung der Alkalien auf Gesteine.

I. Kugelförmiger Trachyt von Glashütte in Ungarn. *II.* Trachyt von Heiligenkreutz in Ungarn. *III.* Pechstein von Planitz in Sachsen. *IV.* Pechstein von Meifsen. *V.* Pechstein von Santa Natolia in Sardinien. *VI.* Perlstein vom Cap Gates in Spanien. *VII.* Obsidian von Lipari. *VIII.* Thoniger Eurit von Grumbach bei Dresden. *IX.* Palagonittuff von Island. *X.* Melaphyr von Belfahy in den Vogesen. *XI.* Basalt von Robschütz bei Bilin. *XII.* Vesuvische Lava vom Strom von 1819. *XIII.* Quarzporphyr aus dem Triebischthale bei Meifsen.

	Nr. der Gesteine	*I*	*II*	*III*	*IV*	*V*	*VI*	*VII*	*VIII*	*IX*	*X*	*XI*	*XII*	*XIII*
Glühverlust	vor der Digestion	1,30	6,00	6,00	4,10	4,00	4,80	—	4,10	8,23	2,98	3,82	—	—
	nach der Digestion	0,90	2,89	3,40	0,78	2,90	3,37	—	2,70	6,15	2,29	2,00	—	—
	des Residuums nach der Digestion	1,35	5,90	5,75	0,94	3,50	4,50	—	3,16	7,02	2,77	2,31	—	—
Verlust durch das Alkali	Wasser	0,40	3,11	2,60	3,32	1,10	1,43	—	1,40	2,68	0,69	1,82	—	—
	Kalkerde	Spur	—				0,55	0,40	Spur		0,70		0,40	
	Magnesia, Alkalien u. s. w.	0,55	1,82	1,00	0,40	1,80	0,10	1,87	0,10	0,62	4,03	1,08	1,00	0,45
	Thonerde	Spur	2,39	3,75	1,16	1,25	1,85	3,78	1,55	2,10	2,20	2,85	2,60	Spur
	Kieselerde	36,00	17,06	19,40	12,23	9,50	19,55	18,30	11,45	7,05	8,50	7,60	4,50	5,35
	Summe	36,95	24,38	26,75	17,11	13,65	23,48	24,44	14,50	12,45	16,12	13,35	8,50	5,80
Totalverlust des Gesteins nach dem Glühen des Residuums		37,85	27,27	30,15	17,89	16,55	26,85	24,44	17,20	18,60	18,41	15,35	8,50	5,80

(1) Bull. géol. [2] XI, 127; Ann. ch. phys. [3] XLI, 464; Sill. Am. J. [2] XVII, 450; Pharm. Centr. 1854, 364; J. pr. Chem. LXI, 364; Phil. Mag. [4] VII, 100.

Einwirkung des Wassers auf Basaltpulver.

A. Bensch (1) machte die Beobachtung, dafs mit Wasser fein geriebenes Pulver eines Basaltes vom Hirschberg bei Grofsalmerode von dem spec. Gew. 2,887 in einem Becherglase nach mehreren Monaten so hart wurde, dafs starke Schläge mit dem Hammer nöthig waren, um die Masse zu zerbrechen. Der Bruch der Masse war dem des Basalts ähnlich; längere Zeit der Luft ausgesetzt bildete sich an der Oberfläche eine Efflorescenz von kohlens. Kali. Nach Auslaugen des letzteren und Trocknen an der Luft hatte der Kern das spec. Gew. 2,1588, die weniger dichte Schale 2,0423, und es unterliegt keinem Zweifel, dafs hier eine Hydratbildung stattgefunden hat.

Verwandlung des Granites in Grand und Kaolin.

Delesse (2) bespricht, an Granite der Vogesen anknüpfend, die Ursachen der Umwandlung derselben in Grand und Kaolin. Unter den Ursachen der blofsen Desaggregation zählt er auf: Molecularumsetzung in dem Feldspath nach Art der arsenigen Säure; zufällige Temperaturveränderungen, z. B. durch durchsetzende eruptive Gesteine; Durchdringung des Gesteins mit Dämpfen und Gasen. Als Ursachen der Zersetzung des Feldspaths bespricht er die Durchdringung mit Wasser, die electrische Wirkung und die mineralogische Verschiedenheit in den von der Zersetzung betroffenen Feldspathen. Wir verweisen auf die Abhandlung selbst.

Entstehung von Mineralquellen.

Indem wir auf die Mittheilung der Untersuchungen von Bouquet über die Quellen von Vichy u. s. w. und deren Absätze in diesem Jahresbericht (3) verweisen, theilen wir hier die Analysen der Gesteine mit (4), die den Quellenboden daselbst zusammensetzen. *I* ist ein Mergel aus dem Bohrloch Elisabeth, aus 31,54 Meter Tiefe. *II* ein weifser Mergel aus demselben Bohrloch, aus 50 Meter Tiefe. *III* ein Mergel aus demselben Bohrloch, aus 84,25 Meter Tiefe.

(1) Ann. Ch. Pharm. XCI, 234; J. pr. Chem. LXIII, 317. — (2) Bull. géol. [2] X, 256. — (3) Vgl. S. 764. — (4) Ann. ch. phys. [3] XLII, 349.

Entstehung von Mineralquellen.

	I	II	III
Sand und Thon	23,54	26,40	54,00
Eisenoxyd	1,30	Spur	2,40
Gyps	0,92	Spur	2,89
Kohlens. Kalk	62,07	66,78	27,19
Kohlens. Magnesia	1,69	1,65	1,89
Kali	0,38	0,24	0,56
Natron	0,48	0,46	0,66
Wasser und organische Materie .	9,22	4,15	9,95
Summe	99,60	99,68	99,54

Gegenüber den von J. Durocher, Ch. Sainte-Claire Deville und Delesse geäufserten Hypothesen (1) über die Entstehung der warmen Schwefelwasser der Pyrenäen machte J. Delanoue (2) aufmerksam auf den Kreislauf des Meteorwassers und seiner Bestandtheile (Kohlensäure, sauerstoffreiche Luft, salpeters. Ammoniak), auf dessen auflösende Wirkungen in dem Boden, auf die Bestandtheile, welche sich in Folge davon in den gewöhnlichen Quellen finden (Kohlensäure, sauerstoffhaltende Luft, organische Substanz, Sulphate, Chlorüre, Silicate, Carbonate, Nitrate, Jodüre, Bromüre u. s. w.), die Vermehrung der Quantität dieser Bestandtheile nach der Tiefe des Ursprungs und der Wärme der Quellen, auf das Verschwinden des Sauerstoffs und der salpeters. Verbindungen in der Tiefe, die Vermehrung der Kohlensäure und der Bicarbonate und die Ersetzung der alkalischen Sulfate durch Schwefelalkalien, in Folge des Contacts mit der organischen Materie. Delanoue schreibt demzufolge die Entstehung der Schwefelwasser auf Rechnung dieser Zersetzungen, und hält das Vorhandensein einer besonderen Ablagerung von Schwefelnatrium für unwahrscheinlich.

Grubengas.

F. Keller (3) fand, dafs das in den Steinkohlengruben von Bexbach constant ausströmende Grubengas, welches man daselbst zur Beleuchtung eines Stollens benutzte, reines Sumpfgas war. Auf eine geringe Menge Kohlensäure, at-

(1) Jahresber. f. 1853, 894. — (2) Bull. géol. [2] XI, 569; Instit. 1854, 249. — (3) Ann. Ch. Pharm. XCII, 74; J. pr. Chem. LXIV, 128.

mosphärische Luft und etwa überschüssiges Stickgas wurde nicht geprüft.

Schlammvulkane.

Der Schlamm der Schlammvulkane von Turbaco, welchen Vauvert mitgebracht, enthält nach Boussingault (1) auf das Liter 6,59 Grm. Chlornatrium, 0,20 schwefels. Natron, 0,31 kohlens. Natron; das Wasser derselben enthält eine starke Spur Borax, Spuren von Jod, Ammoniak und kohlens. Kalk.

Entstehung d. Borsäure.

R. Warington (2) leitet die Entstehung der Borsäure und des Ammoniaks in Vulkanen aus der Zersetzung von Borstickstoff durch Wasserdampf ab, und will an der Borsäure und dem Salmiak, die sehr reichlich in dem Krater von Vulkano auf den liparischen Inseln vorkommen, noch unzersetzten Borstickstoff gefunden haben.

Salinische Efflorescenzen.

An der Grenze der Wüste von Atacama, einige Meilen östlich vom Hafen Caldera im Norden der Republik Chili, hat der Boden einige Leagues in der Runde ein völlig weifses Ansehen, wie von frisch gefallenem Schnee. Die weifse Masse geht 6 bis 8 Zoll tief; gräbt man ein Paar Fufs tief, so stöfst man auf Salzwasser. Nimmt man die Substanz weg, so erscheint der Platz wie eine reine Salzfläche, aber nach einigen Wochen ersetzt sich dieselbe wieder vollkommen. Die letztere bestand nach einer Analyse von F. Field (3) aus : 27,17 Natron, 42,60 Schwefelsäure, 9,63 Chlor, 6,72 Kalk, 4,75 Magnesia, 12,30 Wasser, oder 41,97 schwefels. Natron, 16,32 schwefels. Kalk, 13,95 schwefels. Magnesia, 15,60 Chlornatrium, 12,30 Wasser.

Muñoz y Luna (4) hat salinische Efflorescenzen untersucht, welche im Sommer den ausgetrockneten Boden zahlreicher Seeen in der Provinz Toledo, zwischen Madrid und dem mittelländischen Meere, als eine weifse dichte, auf

(1) Compt. rend. XXXVIII, 765; Arch. ph. nat. XXVI, 184; vgl. Jahresber. f. 1853, 896. — (2) Chem. Gaz. 1854, 419; im Ausz. J. pr. Chem. LXIV, 438. — (3) Chem. Soc. Qu. J. VII, 308; Pharm. Centr. 1855, 174; J. pr. Chem. LXIV, 487. — (4) J. pharm. [3] XXVI, 125.

der Oberfläche fast glatte Kruste bedecken. Nach Mischung der verschiedenen Schichten, welche die Masse bilden, und nach Austrocknung derselben, die etwa 20 bis 25 pC. Wasser gab, bestand dieselbe aus 30 pC. schwefels. Natron, 18 pC. schwefels. Magnesia, 40 pC. eines Doppelsalzes von schwefels. Natron und schwefels. Magnesia, 10 pC. Chlornatrium, 2 pC. Chlormagnesium, Spuren von schwefels. Kalk und schwefels. Kali. Es lassen sich drei Lagen in diesen Ausblühungen unterscheiden: eine obere trockene, in undurchsichtigen abgerundeten Krystallen, die hauptsächlich aus Chlornatrium mit schwefels. Magnesia bestehen; eine mittlere etwas feuchte, in durchsichtigen prismatischen Krystallen und hauptsächlich aus schwefels. Natron gebildet; eine untere noch feuchtere, in durchsichtigen, prismatischen, regelmäfsigen und grofsen Krystallen, die wesentlich aus einem Doppelsalz von der Formel $NaO, SO_3 + MgO, SO_3 + 8 HO$ gebildet sind. — Die obere Schichte der Ablagerung des Sees Tiriez besteht aus fast reinem Chlornatrium und wird seit undenklichen Zeiten zu Viehsalz verwandt. Salinische Efflorescenzen.

Diese Ablagerungen von Salz bedecken eine Oberfläche von beinahe zwei Quadratlieues, mit einer mittleren Mächtigkeit von $0^m,50$, die sich im See Quero bis zu 1 Meter erhebt. — Eine Gesellschaft hat angefangen, diese Salzschichten auszubeuten.

W. Haidinger (1) beschreibt ein Vorkommen von gelben, ¼ Zoll grofsen Barytkrystallen als Absatz der neuen Militärbadhausquelle in Karlsbad. Sie finden sich in einer gangförmig, der Hoff'schen Quellenlinie (2) entsprechend in krystallinischem Granit auftretenden Porphyrmasse, welche Einschlüsse von Granit und Porphyrbruchstücke selbst enthält. Das spec. Gew. der gleichförmigen Grundmasse des Porphyrs war 2,608, das der Porphyreinschlüsse 2,626. Die Barytkrystalle sind von einem weifsen oder gelblichen Mine- Barytspathbildung als Quellabsatz.

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanst., V. Jahrg., Nr. 1, 142. — (2) Geognost. Bemerk. über Carlsbad, 1825, 44.

Barytspathbildung als Quellabsatz.

ralpulver in den Vertiefungen des Gesteins begleitet. C. v. Hauer stellte folgende Untersuchungen an. *1*. des Gesteins, worauf die Barytkrystalle sitzen, die reinste hornsteinähnliche Grundmasse, röthlichgrau; *2*. der Einschlüsse in dem porphyrartigen Ganggesteine, röthlichgrau; *3*. des pulverförmigen Absatzes auf dem Gestein Nr. 1. Obgleich die Analyse von Berzelius keinen schwefels. Baryt unter den Bestandtheilen der Quellen von Karlsbad angiebt, so ist doch nicht zu bezweifeln, dafs das Material der Krystalle darin enthalten ist.

	1		*2*		*3*	
Kieselerde	93,01	92,26	93,84	93,65	88,76	88,23
Thonerde mit etwas Eisenoxyd	3,93	—	3,81	3,98	6,57	—*
Kalkerde	1,01	1,18	0,68	—	1,36	1,19
Magnesia	Spur	—	Spur	—	Spur	—
Glühverlust (Wasser)	1,40	1,50	1,30	1,36	2,59	2,46
Summe	99,36	—	99,35	—	100,28	—

Kalksinter.

Einen erbsenförmigen Kalksinter vom Neubeschert-Glück-Stollen im Freiberger Revier, den das herabträufelnde kalkhaltige Wasser um kleine Steinchen, welche in den Vertiefungen umherbewegt wurden, gebildet hatte, beschreibt Breithaupt (1).

Ungeschichtete Gesteine. Pegmatit.

Delesse (2) hat den Pegmatit der Mourne Mountains in der Grafschaft Down im nordöstlichen Irland untersucht. Mit diesem Namen bezeichnet derselbe eine antedevonische Granitvarietät, welche sich durch eine cavernöse Structur auszeichnet, welche er von flufss. Dämpfen herleitet, als das Gestein noch plastisch war. Die wesentlichen Gemengtheile sind Orthoklas, Quarz und Glimmer; als accessorische Gemengtheile treten auf Topas, Smaragd und Albit, in kleinen unregelmäfsigen Trümern besonders in den zelligsten Theilen des Gesteins. Das Gestein hat ein mittleres Korn, ist von gelblich-weifser Farbe und wird an einigen Stellen von schwachen Gängen eines grofskörnigen Pegmatits durchsetzt, der aus grauem Quarz, weifsem und schillerndem

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1854, 303; Jahrb. Min. 1855, 71. — (2) Bull. géol. [2] X, 568; Quart. J. of the geol. Soc. 1854, Nov., 397.

Orthoklas, Albit und dunkelgrünem Glimmer besteht, und ebenfalls auf kleinen Trümern einen dem Fayalit sehr nahe verwandten Olivin enthält (1). In den Blasenräumen finden sich Topas, Smaragd, Quarz, Turmalin (selten), Orthoklas, Glimmer, Albit, Talk, Chlorit und Allophan. Für die Reihenfolge der Bildung der Mineralien dieses Pegmatits unterscheidet Delesse drei Zeiträume, nämlich 1) die Krystallisation des Pegmatits, 2) die Bildung der Höhlungen und die Ausfüllung derselben mit Mineralien, und 3) die Ausfüllung der Spalten mit der grofskrystallinischen Varietät und mit Fayalit. In dem ersten Zeitraum waren die Bildung des Orthoklas, des Quarzes und des Glimmers ungefähr gleichzeitig, aber eine grofse Menge des Quarzes blieb noch flüssig. In dem zweiten Zeitraum fand die Bildung der Mineralien in der Reihenfolge ihrer Aufzählung statt. Talk, Chlorit und Allophan wurden später durch Infiltration oder Pseudomorphose gebildet. In der dritten Periode war die Ordnung der Bildung dieselbe, wie in der zweiten, nur dafs die Bildung des Fayalits der des Glimmers vorausging. — Indessen hat die angegebene Reihenfolge keine durchgängige Geltung und es lassen sich auch Ausnahmen von derselben nachweisen. Pegmatit.

E. Söchting (2) hat mehrere als Melaphyre betrachtete Gesteine aus Thüringen untersucht : Melaphyr.

I. von der Leuchtenburg oberhalb Tabarz, nach dem Inselberge zu, aus einem zwei Meilen langen Gangzuge, theils zwischen Todtliegendem, theils zwischen Porphyr. Die Farbe ist basaltschwarz; unter der Loupe erblickt man weifsliche Punkte. Hin und wieder finden sich einzelne kleine Krystalle. Spec. Gew. 2,73. Söchting betrachtet das Gestein nach den Sauerstoffverhältnissen, nach Abzug des Wassers und nach Reduction des Eisenoxyds auf Oxydul, als aus 36,43 pC. Albit und 63,57

(1) Vgl. S. 821. — (2) Zeitschr. f. d. gesammten Naturwissensch. in Halle 1854, 194. 358; Pharm. Centr. 1854, 900.

Melaphyr. Augit gebildet. Berechnet nach Bunsen's Formel für die Gesteinsmischungen findet er das Verhältnifs der normaltrachytischen zur normalpyroxenischen Masse wie 1 : 1,397.

II. Aus dem Druselthal oberhalb Herges-Vogtei bei Schmalkalden, gangartig zwischen Granit. Schwarz, mit kleinen vereinzelten Feldspathkrystallen. Spec. Gew. 2,74. Auch hier betrachtet Söchting den feldspathigen Antheil als Albit und berechnet auf 1 Th. normaltrachytische Masse 1,054 normalpyroxenische.

III. Vom Ausgange des Moosbachs oberhalb Manebach. In einer röthlichen Grundmasse liegen weifsliche und grünliche Feldspathprismen, sowie kleine gelbliche krystallinische Parthieen. Braust stark mit Säuren. Spec. Gew. 2,60. Der Feldspath des Gesteins ist kein Labrador. Besteht aus 1 Theil trachytischer auf 0,846 pyroxenischer Masse.

IV. Aus dem Ilmgrunde bei Ilmenau. Schwärzlich, mit krystallinischen Tafeln, welche Labrador zu sein scheinen. Braust mit Säuren. Spec. Gew. 2,72. Nach Abzug des Wassers und der Kohlensäure und Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul sieht Söchting das Gestein als aus Labrador und thonerdefreiem Pyroxen gebildet an. Es besteht aus 1 trachytischer auf 2,601 pyroxenischer Normalmasse.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CO_2	Summe
I	59,18	15,08	14,67	4,58	1,46	1,73	3,02	1,62	—	101,34
II	60,88	18,75	9,39	2,08	0,54	1,98	5,21	1,02	0,53	100,38
III	62,18	16,47	6,59	3,01	1,45	1,58	6,92	1,47	1,17	100,84
IV	54,45	19,41	9,36	6,90	3,31	1,32	2,41	2,27	0,51	99,94

Amygdalophyr. G. Jenzsch (1) hat in dem von ihm sogenannten Amygdalophyr (2) Phonolithbruchstücke aufgefunden, und weist ihm deshalb ein jüngeres Alter an, als dem Phonolith des böhmischen Mittelgebirges. Als Einschlüsse in den

(1) Jahrb. Min. 1854, 402. — (2) Jahresber. f. 1853, 897.

Amygdalophyr. Blasenräumen dieses Gesteins giebt derselbe noch Bleiglanz und Gediegen-Blei, Eisenpecherz und Manganschaum an. — Der Amygdalophyr ist nach Jenzsch zusammengesetzt aus:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO MnO	MgO	CaO	KO	NaO	LiO	CO_2 HO Verlust	Summe
62,3	Spur	16,8	6,8	2,9	1,8	3,7	3,7	Spur	2,8	100,8

Topasfels. Der bekannte Topasfels vom Schneckenstein bei Auerbach in Sachsen ist nach A. Breithaupt (1) ein Theil eines aufserordentlich mächtigen, der Zinnerz-Formation zuzuzählenden Ganges, der in seinem Streichen von dem seines Nebengesteins, des Glimmerschiefers, abweicht. Das Gestein besteht aus wieder verkitteten Bruchstücken und ist aus plattenförmigen Lagen von Quarz, Topas und Turmalin, zwischen welchen Steinmark sitzt, gebildet, und führt in kleinen Drusen Zinnerz, Apatit, Malachit und Kupferlasur.

Obsidian. C. v. Hauer (2) analysirte einen Obsidian von Moldawa in Böhmen. Derselbe bestand in Procenten aus: 79,12 Kieselerde, 11,36 Thonerde, 2,38 Eisenoxydul, 4,45 Kalkerde, 1,48 Magnesia, 1,21 Natron (aus dem Verluste berechnet).

Pechstein. Delesse (3) untersuchte den Pechstein von Santa Natolia auf Sardinien und den Perlstein von der Insel San Antiocco. Der erstere (*A* auf S. 898) ist pechschwarz und enthält kleine Krystalle von Feldspath, von welchen die Masse so viel als möglich befreit wurde. — Der Perlstein ist schwärzlich grau; neben sparsamen Krystallen von weifsem Orthoklas enthält derselbe tombackbraunen oder braunschwarzen Glimmer. Seine Masse schliefst eine Menge Sphärulitkugeln von radialfaseriger Structur ein. Delesse untersuchte zur Vergleichung den Perlstein selbst (*B*), und den eingeschlossenen Sphärulit (*C*), von demselben Stück. Das spec. Gew. des letzteren bestimmte er zu 2,459, das des ersteren zu 2,386.

(1) Jahrb. Min. 1854, 787. — (2) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst., V. Jahrg., Nr. IV, 868. — (3) Bull. géol. [2] XI, 105; Ann. min. [5] IV, 357; Arch. ph. nat. XXVI, 87.

Pechstein. Auf Th. Scheerer's (1) Veranlassung wurden im Laboratorium der Bergacademie zu Freiberg mehrere Analysen Meifsener Pechsteine vorgenommen. — *Grüner Pechstein:* *D* Durchschnittsresultat von acht verschiedenen Analysen; *E* Analyse von E. Huelin; *F* Analyse von J. Weisbach. *Rother Pechstein:* *G* Durchschnittsresultat von fünf verschiedenen Analysen; *H* Analyse von Ehrich, dessen Alkalibestimmung auch in *G* und *I* angenommen wurde; *I* Analyse von Schwarz. *Schwarzer Pechstein:* *K* Analyse des obsidianähnlichen Pechsteins von Spechtshausen von R. Richter.

L ist ein sogenannter Fluolith (2) aus Island, eine Abänderung des Pechsteins. Kenngott, auf dessen Veranlassung C. v. Hauer (3) dieses Gestein untersuchte, betrachtet dasselbe als einen wahren Pechstein, und zwar als ein Verschmelzungsproduct eines Zeoliths, Sanidins und überschüssigen Quarzes. Härte = 6,5; spröde; spec. Gew. = 2,24.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	62,59	16,59	3,17	0,55	1,15	2,26	6,48	3,14	3,90*	99,83
B	70,59	13,49	1,60	0,30	1,31	0,70	4,29	3,52	3,70	99,50
C	72,20	15,65	1,64	0,50	0,98	0,62	1,71	5,52	1,12	99,94
D	73,06	12,03	0,91	0,23	0,74	0,55	1,12	5,72	6,37	100,73
E	72,79	11,61	0,60	0,46	0,94	1,01	1,09	6,03	6,15	100,68
F	73,12	12,22	0,56	0,07	0,89	0,23	1,15	5,44	6,03	99,71
G	72,91	11,77	1,10 **	0,07	1,23	0,41	3,22	3,03	5,82	99,06
H	72,73	11,75	1,00 **	Spur	1,26	0,35	3,22	3,03	5,15	98,49
I	73,24	11,57	1,22 **	Spur	1,34	0,45	3,22	3,03	6,25	100,32
K	72,99	12,34	1,27	—	Spur	—	0,52	7,11	5,50	99,78
L	67,470	13,375	1,785 †	Spur	3,025	Spur	1,380	2,870	9,500	99,405

* und organische Substanz. ** Eisenoxyd, zum Theil, vielleicht gröfstentheils nur mechanisch beigemengt. † Eisenoxyd.

Aus der Vergleichung der Sauerstoffverhältnisse des grünen Pechsteins mit denen des rothen schliefst Scheerer, dafs die letzteren nichts anderes sind, als etwas veränderte grüne. Das Sauerstoffverhältnifs sämmtlicher Pech-

(1) Handwb. d. Chem. v. Liebig, Poggendorff u. Wöhler, VI, 101; Jahrb. Min. 1855, 60. — (2) Glocker's Mineralogie 721. — (3) Wien. Acad. Ber. XII, 485.

steine verhält sich wie 21 : 3 : 1 : 3. Unter den verschiedenen Formeln, welche sich hieraus bilden lassen, giebt Scheerer, in Uebereinstimmung mit seiner Ansicht, das Wasser als eine Base zu betrachten, von welcher 3 Atome die Rolle einer Base RO spielen, der folgenden den Vorzug: $RO, 2 SiO_3 + (HO), 2 SiO_3 + R_2O_3, 3 SiO_3$. Scheerer glaubt auch, dafs neben einer eruptiven Bildung mancher Pechstein — nach Art des Palagonits — durch submarine Einwirkung der eruptiven Porphyr- und Pechsteinströme auf Tufschichten entstanden sein möge. Pechstein.

Die eine Stellung zwischen Glimmerschiefer und sedimentärem Thonschiefer einnehmenden Urthonschiefer (Phyllite), welche sich zwischen dem Oberpfälzer Waldgebirg und dem Centralstock des Fichtelgebirges sehr ausgebreitet finden, bestehen nach C. W. Gümbel (1) aus 20 bis 30 pC. in Salzsäure löslichen chloritischen Gemengtheilen (*A*) = $2 RO, SiO_3 + RO, R_2O_3 + 4 HO$; aus 30 bis 50 pC. eines in kochender Schwefelsäure löslichen Gemengtheiles (*B*) = $2 Al_2O_3, 3 SiO_3 + 2 HO$, gleichsam wasserhaltigem Chiastolith, welcher Bestandtheil in kleinen seideglänzenden Schüppchen dem Schiefer beigemengt ist. Magnesia und Alkali scheinen von geringen Mengen Chlorit und Feldspath herzurühren. Der dritte, durch kohlens. Baryt aufgeschlossene Bestandtheil zeigte eine sehr wechselnde Zusammensetzung, immer aber überwiegend Kieselerde, 87 bis 89 pC., dann Thonerde, 5 bis 11 pC., Magnesia, 0,2 bis 2 pC., und Alkali, 1 bis 3 pC., wahrscheinlich Feldspath- und Fahlunitbestandtheilen zugehörig. Die Farbe und Beschaffenheit der Schiefer ist sehr mannigfaltig; die vorherrschende Farbe ist grünlich-grau bis graulich-weifs; die vorkommenden gelben, röthlich-grauen, violetten und rothen Farben sind durch Zersetzung erfolgt. Geschichtete Gesteine. Urthonschiefer.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	KO	HO	Summe
A	23,55	25,53	30,42	7,95	—	12,54	99,99
B	48,71	44,07	—	2,82	0,25	4,64	99,99

(1) Correspondenzblatt d. zoolog.-mineralog. Vereins in Regensburg, 8. Jahrg., 1854, 12.

S. g. Glimmerschiefer.

Stocker-Escher (1) in Zürich untersuchte auf Th. Scheerer's Veranlassung das als granaten- und belemnitenführender Glimmerschiefer angesprochene schieferige Gestein vom Nufenen Paſs und der Furca. Es besteht aus 48,17 pC. kohlens. Kalk, 8,30 kohlens. Magnesia, 3,06 kohlens. Eisenoxydul, 40,45 pC. Quarz, nebst etwas Kohle und Bitumen, und ist folglich nichts weiter, als ein quarzreicher Dolomitschiefer.

Sericitschiefer.

C. v. Hauer (2) untersuchte *A* einen dunkelgrünen Schiefer aus dem Grauwackenbruche beim Kochhofe nördlich von Schottwien; *B* einen von lichtgrüner Farbe und gestreifter Textur aus dem Gypsbruche von Schottwien. Beide haben ihrem äuſseren Ansehen nach eine groſse Aehnlichkeit mit den von F. Sandberger und F. List beschriebenen Sericitschiefern des Taunus. Allein die geringe Menge des Alkali in den Gesteinen beweist, daſs denselben ein anderes Mineral, als der durch seinen hohen Alkaligehalt ausgezeichnete Sericit zu Grunde liegt, und es dürfte dasselbe ein Glimmer sein.

Derselbe analysirte ferner: *C* grünen Schiefer von Wohař, *D* Thonschiefer von Sochowitz, *E* Thonschiefer von Mezyhoř, *F* Phyllit von Nieřec, *G* Phyllit von Skworetitz. Die Menge der Alkalien wurde aus dem Verlust bestimmt. *C* u. *D* schmelzen theilweise beim Glühen. *C*, *D* u. *F* enthalten eine geringe Menge Mangan.

	Kieselerde	Thonerde	Eisenoxyd	Eisenoxydul	Kalkerde	Magnesia	Kali Natron	Glühverlust
A	45,99	16,05	—	11,58	7,81	11,71	3,61	3,25
B	65,52	19,25	—	5,51	1,16	4,08	1,61	2,87
C	64,5	17,5		—	Spur	4,8	7,3	5,9
D	74,1	12,0		—	2,0	Spur	7,4	4,5
E	39,9	46,5		—	5,1	1,2	1,8	5,5
F	52,4	38,8		—	6,4	Spur	0,4	2,0
G	62,0	26,0		—	Spur	1,1	2,1	8,8

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1854, 2; Jahrb. Min. 1854, 43. — (2) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst., V. Jahrg., Nr. IV, 869.

T. S. Hunt (1) untersuchte *A* einen rothen Schiefer der silurischen Formation vom Flusse Etchmin in Canada, *B* einen untersilurischen, purpurblauen Dachschiefer von Kingsey, *C* einen obersilurischen Schiefer von Westbury, beide Orte in Canada, *D* einen Dachschiefer von Wales, *E* einen Dachschiefer aus den Brüchen von Angers in Frankreich. Alle enthalten Spuren von Mangan. Dachschiefer u. a.

	Spec. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO
A	—	66,00	24,60		—	Spuren		3,67	2,22	3,00
B	2,884	54,80	23,15	—	9,58	1,06	2,16	3,37	2,22	3,90
C	2,711	65,85	16,65	—	5,31	0,59	2,95	3,74	1,31	3,10
D	2,824	60,50	19,70	—	7,83	1,12	2,20	3,18	2,20	3,30
E	2,882	57,00	20,10	—	10,98	1,23	3,39	1,73	1,30	4,40

F. Chappuis (2) hat auf Thurmann's Veranlassung einige Gesteine aus dem Berner Jura analysirt. Kalksteine.

1. Virgulakalk von Courte doux, halbdicht, etwas schiefrig, von unebenem Bruch, gleicht den Keuperdolomiten und ist ganz dem oft unter dem Namen Portland-Dolomit bezeichneten Gestein von Besançon aus demselben geognostischen Niveau ähnlich. Das Gestein enthält aufser organischen und kieseligen Verunreinigungen, nebst Spuren von Eisen, nur kohlens. Kalk, aber keine Magnesia.

2. Kalkstein von Banné, Astartenkalk *(épi-astartien-moyen)* von muscheligem Bruch, nur wenig Versteinerungen führend, mit seltenen Schwefelkieskrystallen. Ist kohlens. Kalk mit Spuren von Kieselerde, Eisenoxyd und Gyps.

3. Weifser Kalk aus den Steinbrüchen von Bure, Korallenkalk mit Nerineen. Wie der vorige, nur noch reinerer kohlens. Kalk.

4. Dolomitischer Astartenkalk (*hypo-astartien*) von Courtemaiche, ungefähr vom Niveau der Astarte gregaria Thur.

SiO_3	CaO, CO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	Verlust
52,18	45,56	1,25	0,41	0,47	0,13

(1) Phil. Mag. [4] VII, 233; Pharm. Centr. 1854, 347; J. pr. Chem. LXII, 174; Jahrb. Min. 1854, 707. — (2) Mittheil. d. naturf. Gesellsch. in Bern, Juni 1853, 207.

Kalksteine. 5. Ein anderer, dem vorhergehenden ähnlicher Kalk und aus demselben Niveau, vom dritten Kamm bei Pruntrut. Dieselben Resultate, wie bei den vorhergehenden, mit etwas mehr Magnesia.

6. Schleifsteine von Reclère, Gestein aus demselben Niveau, mit etwas sandigerer Textur. Von derselben Zusammensetzung, wie 4, mit etwas mehr Magnesia und Eisenoxyd.

7. Astarten-Mergel von Bure, aus dem Niveau der Astarte gregarea und des Apiocrinus Meriani Des., im Ackerbau gebraucht.

SiO_2	CaO,CO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	MnO
45,52	38,73	5,60	6,02	4,13	Spur

8. Kieselknollen vom Pont-d'Able; Knollen äufserlich pulverig, weifs und nach dem Innern in einen grau-gestreiften Chalcedon übergehend. Lagerung in den Zwischenschichten des unteren weifsen Astartenkalks *(calcaire hypoastartien inférieur blanc)* mit Astarte minima Phill.

SiO_2	Al_2O_3	CaO
96,50	2,30	1,20

9. Katzenköpfe von Ensonlemont am Mont-Terrible: Kugeln aus dem oberen Oxford, bisweilen mit Geoden von Quarz im Innern. Die analysirte Probe war nach der Peripherie zu genommen. Aufser merklichen Spuren von Kieselerde, Eisenoxydul und Gyps bestehen sie aus kohlens. Kalk.

10. Kieselkalksphäroïde von Ensonlemont am Mont-Terrible, aus dem Terrain-à-chailles oder oberen Oxfordthon:

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
91,50	4,47	4,03

E. Schweizer (1) untersuchte zwei Kalksteine von Madeira. *I* bildet ein Nest von nicht sehr bedeutender Ausdehnung, mitten im vulkanischen Tuffe des Pico Crux, ist dicht, erdig, aber ziemlich fest. Hier und da finden sich einzelne schwarze Körner von vulkanischem Sande darin.

(1) J. pr. Chem. LXIII, 201.

Kalksteine.

Seine Farbe ist graulich-weifs oder schwach gelblich. Das spec. Gew. = 2,255. Er zeichnet sich durch die Gegenwart einer Menge Kieselerde der löslichen Modification und stickstoffhaltiger organischer Substanz aus. Die Quantität der Kohlensäure reicht nicht hin, die vorhandenen Basen zu sättigen. Nimmt man an, es sei aller Kalk mit Kohlensäure verbunden, so bleiben noch 2,70 pC. Kohlensäure für die Magnesia übrig, die zur Bildung eines neutralen Salzes 2,45 pC. Magnesia erfordern. Bei einer zweiten Analyse mit verdünnter Salzsäure betrug die Differenz zwischen den Kieselerdebestimmungen in beiden Analysen 5,30, diejenigen der Magnesiabestimmungen 5,94, während die Quantitäten des Kalkes die gleichen waren. Es ist also wohl eine jener Differenz entsprechende Menge Magnesia als kiesels. Magnesia vorhanden, die bei der zweiten Analyse nicht durch die verdünnte Salzsäure zersetzt worden. Die mikroscopische Untersuchung zeigte keine organischen Reste. Unter dieser Voraussetzung hätte der Kalk in 100 Theilen die Zusammensetzung *I*a. Schweizer hält denselben für das Product einer ehemaligen Therme, die eine beträchtliche Menge von Kalk- und Magnesiasilicaten enthielt, und auf ihrem späteren Laufe mit Kohlensäure in Berührung kam, durch welche das Kalksilicat vollständig, das schwieriger zersetzbare Magnesiasilicat nur theilweise, unter Abscheidung von Kieselerde, in Carbonate verwandelt wurde. *II* ist ein Kalk von Canical, der mannigfach gestaltete Massen in einem auf vulkanischem Tuff geschichteten und eine Menge Landschnecken führenden Sandlager bildet.

	Kieselerde	Kohlensäure	Kalk	Magnesia	Fe_2O_3, PO_5 u. a.	Org. Subst.	Wasser	Sand	Summe
I	20,38	25,63	29,19	7,84	0,36	4,76	10,00	1,57	99,73

	Kieselerde	Magnesia gebunden an SiO_3	Kohlens. Magnesia	Kohlens. Kalk	Fe_2O_3, PO_5 etc.	Org. Subst.	Wasser	Sand	Summe
Ia	20,38	5,39	5,15	52,12	0,36	4,76	10,00	1,57	99,73
II	—	—	5,48	84,29	1,00 *	4,66	2,41	1,48	99,32

* Phosphors. Erden.

Färbung der Dolomite.

A. Göbel (1) untersuchte eine Anzahl grauer und gelber Dolomite und Kalksteine der oberen silurischen Gesteinsgruppe Liv- und Esthlands, um die Ursache ihrer Färbung zu ermitteln, und fand, dafs die Dolomite Zweifach-Schwefeleisen in höchst fein vertheiltem amorphem Zustande enthalten, und dafs die blaugraue Färbung dieser Gesteine, sowie die feinen schwarzen Ueberzüge vieler Petrefacten derselben, hauptsächlich von diesem Körper, nicht aber von deren Gehalt an organischer Substanz bedingt sei. Die Nüancirungen in der Farbe sind lediglich von dem mehr oder minder zersetzten Zustande des Schwefelkieses abhängig. Unter der Loupe fand Göbel nirgends, aufser in einem Falle, deutlich erkennbaren krystallisirten Schwefelkies, obgleich sonst diese Gesteine mitunter häufige, selbst ziemlich grofse Schwefelkieskrystalle enthalten. Folgendes sind die erhaltenen Resultate : *a.* Grauer Dolomit von Rootsiküll. *b.* Gelber Dolomit von Ohlo. *c.* Grauer Dolomit von Rootsiküll. *d.* Derselbe. *e.* Grauer Dolomit von Ojo-Pank. *f.* Derselbe, dunkler. *g.* Derselbe, desgleichen. *h.* Gelber Dolomit von Tuttomäggi. *i.* Grauer Dolomit von Tuttomäggi. *k.* Gelber Dolomit von Ohlo. *l.* Grauer Dolomit von Ohlo.

	Hundert Theile Dolomit enthalten :					In 100 Th. des lösl. Antheils	In 100 Th. des unlösl. Rückstands	
	In Salzs. unlösl. Rückstand	In der salzs. Lösung		Im unlösl. Rückstand				
		Schwefelsäure	Kieselerde	Schwefel	Schwefelkies	Schwefelsäure	Schwefel	Schwefelkies
a	19,34	0,4722	—	0,2778	= 0,521	0,5854	1,436	= 2,693
b	8,72	0,0671	—	0,02876	= 0,0539	0,0735	0,330	= 0,6186
c	20,02	0,3640	—	0,2256	= 0,423	0,4360	1,1268	= 2,113
d	20,23	0,4762	—	0,2560	= 0,480	0,5970	1,2656	= 2,373
e	16,25	0,0338	—	0,1652	= 0,310	0,0422	1,0166	= 1,906
f	16,73	0,0337	—	0,2752	= 0,516	0,0405	1,644	= 3,082
g	18,68	—	—	0,2952	= 0,553	—	1,580	= 2,962
h	15,23	0,0252	0,0792	0,0154	= 0,0288	0,0297	0,101	= 0,189
i	13,78	0,0778	0,0779	0,2212	= 0,415	0,0902	1,6072	= 3,009
k	18,98	0,0334	0,0683	0,0174	= 0,0327	0,0412	0,092	= 0,175
l	13,42	0,0952	—	0,2195	= 0,4115	0,1111	1,6358	= 3,067

(1) Der heilsame Meeresschlamm an den Küsten der Insel Oesel. Besonderer Abdruck aus dem Archiv f. d. Naturk. Liv-, Esth- u. Kurlands [1] I, 113, Dorpat 1854.

Im Widerspruch mit diesen Beobachtungen Göbel's sucht A. Petzholdt (1) darzuthun, dafs die graue Färbung der genannten Gesteine durch ihren Gehalt an organischen Substanzen bedingt sei, und dieselbe durch den oxydirenden Einflufs der Atmosphäre, wobei vorhandene Eisenoxydulsalze zu Eisenoxydhydrat zersetzt werden, ebenfalls in eine braune oder gelbe verwandelt wird. Petzholdt verbrannte das bei der Auflösung in Salzsäure ungelöst Bleibende mit Kupferoxyd und berechnete aus der erhaltenen Kohlensäure die organische Substanz, wobei er dieselbe als Huminsäure mit 58 pC. Kohlenstoff annahm. Dann bestimmte er die Menge des Schwefelkieses, und in der folgenden Tabelle sind die Resultate so zusammengestellt, dafs das kohlenstoffreichste Gestein den Anfang macht, wobei sich ergiebt, dafs die Reihenfolge der Gehalte an Schwefelkies nicht in Uebereinstimmung mit der Reihenfolge der Kohlenstoffgehalte steht und ein Gestein sogar völlig frei von Schwefelkies ist; dafs dagegen die dunklere oder hellere Färbung des Gesteins sich nicht nach seinem Gehalte an Schwefelkies, wohl aber nach der Menge des Kohlenstoffs richtet. Die Bestimmungen des Zweifach-Schwefeleisens bei IV und VI rühren von Göbel her, welcher andere Handstücke untersuchte.

Färbung der Dolomite.

	Gesteine	In Salzsäure unlösl.	Gehalt an Kohlenstoff	Organ. Subst.	Zweif.-Schwefeleisen
I	Dolomit von Koggoma-Sär (mit schwarzem Ueberzug) . . .	29,8 pC.	0,463 pC.	0,798 pC.	nicht untersucht
II	Dolomit von Ojo-Pank (mit schwarzem Ueberzug)	23,9 „	0,220 „	0,379 „	unbekannt
III	Dolomit von Koggoma-Sär (ohne schwarzen Ueberzug) . . .	35,2 „	0,231 „	0,367 „	1,46 pC.
IV	Dolomit von Ojo-Pank	25,4 „	0,160 „	0,276 „	0,31 „
V	Dolomitischer Kalkstein von Hollenhagen bei Salzuflen . . .	26,61 „	0,131 „	0,226 „	Keine Spur
VI	Dolomit von Tuttomäggi . . .	14,90 „	0,102 „	0,176 „	0,35 pC.
VII	Dolomit von Igo-Pank . . .	13,00 „	0,101 „	0,174 „	0,31 „
VIII	Dolomit von Tuttomäggi . . .	14,11 „	0,084 „	0,145 „	0,35 „

(1) J. pr. Chem. LXIII, 193; Pharm. Centr. 1855, 74.

Entstehung der Dolomite.

Göbel (1) theilt in der S. 904 citirten Abhandlung mit, dafs nach seinen Untersuchungen in den oberen gelben Theilen der kurländischen Dolomite der kohlens. Kalk abnehme, dagegen in den angrenzenden Theilen durch Infiltration zunehme, und dafs für die Entstehung derselben eine Auslaugung des kohlens. Kalkes aus dem magnesiahaltigen Kalkstein durch die Meteorwasser anzunehmen sei (1). Dieser Procefs wird beschleunigt durch die aus der Zersetzung des Schwefelkieses hervorgehende Bildung von schwefels. Salzen, namentlich Gyps. Göbel bestimmte, welche Bestandtheile 1000 Grm. des grauen Rootsiküll-Dolomits an destillirtes heifses Wasser abgeben. Er fand in dem Auszuge:

Kieselsäurehydrat	0,0164	Schwefels. Magnesia	0,3381
Schwefels. Kalk	2,8750	Chlormagnesium	0,2679
Kohlens. Kalk	0,0209	Chlorkalium	0,1905
Phosphors. Kalk	Spur	Chlornatrium	0,2032
Schwefels. Eisenoxydul	0,2369	Organische Substanz	Spur
		Summe	4,1489

Chlor wurde in weit gröfserer Menge gefunden, als die vorhandenen Alkalimetalle erfordern, und es sind also in den Dolomiten auch Chlorverbindungen der Erden anzunehmen. Vergleicht man die relative Menge von Kalk und Magnesia in dem Wasserauszuge mit der im Dolomit selbst, so zeigt es sich, dafs das Wasser eine gröfsere Menge des ersteren aufgenommen, und das Gestein dadurch relativ reicher an Magnesia geworden ist. Als das bereits ausgezogene Dolomitpulver längere Zeit mit kohlensäurehaltigem Wasser in Berührung gehalten wurde, so fand sich in der Lösung das Verhältnifs der Magnesia zum Kalk wie 1 : 1,76, also dem in dem ursprünglichen Dolomit selbst sehr nahe stehend. Es scheint also, dafs die Fortführung des Kalkcarbonats nach völliger Dolomitisirung ihr Ende erreicht hat und die Auswaschung des Dolomits als solchen beginnt. Göbel fand ferner durch analytische Bestimmun-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1292.

gen der gelben und grauen Gesteinslagen in denselben Blöcken, dafs in den ersteren, wo die Einwirkung der atmosphärischen Gewässer bereits stattgefunden hat, die Menge der unlöslichen Silicate weit gröfser ist, als in den darunter liegenden und angrenzenden grauen, indem dieselben durch den Vorgang der Cämentation vermehrt worden, und ihre Masse sich in dem Mafse relativ vermehrte, als die löslichen Theile, der Kalk und die Magnesia ausgewaschen wurden. Entstehung der Dolomite.

Der vielfach zu Bädern benutzte Meeresschlamm an den Küsten der Insel Oesel und sein Untergrund, welche von Göbel genauer untersucht wurden und ihn zu den mitgetheilten Beobachtungen veranlafsten, steht in seiner Entstehungsweise in nahen Beziehungen zu den Bestandtheilen der dortigen Kalksteine und Dolomite. Wir verweisen hinsichtlich Göbel's Untersuchungen über diesen Gegenstand auf die Abhandlung selbst.

T. S. Hunt (1) untersuchte *A* einen postpliocänen Thon des St. Lorenz-Thales in Canada, vom Rivière à la Graisse, Rigaud; *B* einen solchen aus der Nachbarschaft von Montreal, der mit 13,5 pC. Sand und Magneteisenstein vermischt war. Thon.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	PO_5	CO_2	HO
A	50,81	21,70	5,60	5,32	2,62	2,85	2,61	0,74	3,25	4,50
B	65,53 *	18,15	8,50	1,73	1,14	1,76	2,35	0,54	—	5,30 **

* aus dem Verlust. ** Organische Substanz und Wasser.

Auch in Frankreich ist die Aufmerksamkeit der Geognosten auf das Vorkommen von Knollen von phosphors. Kalk in den Kreideschichten und dessen Verwendung als Düngmittel gerichtet gewesen, und Delanoue (2) hat ein Lager derselben an der Basis des *Système sénonien* im Departement du Nord aufgefunden. Die Analyse ergab : Knollen von phosphors. Kalk.

(1) Phil. Mag. [4] VII, 233; Pharm. Centr. 1854, 347; J. pr. Chem. LXII, 174; Jahrb. Min. 1854, 707. — (2) Bull. géol. [2] X, 605. 631.

Knollen von phosphors. Kalk. 6 pC. Gangart, 15 Phosphorsäure, 39 Kalk, 6 Eisen, 34 Kohlensäure und Wasser. — In Belgien finden sich unter der weifsen Kreide ähnliche Knollen, welche man dort *tun* heifst. Delanoue fand dieselben folgendermafsen zusammengesetzt : 15,2 pC. Phosphorsäure, 10 Eisenoxyd, 66 Kalkerde und Kohlensäure, 0,5 Thonerde, 5 sandiger und glaukonitischer Rückstand, 3,3 Verlust und organische bituminöse Substanz

Im Jahresbericht f. 1852, S. 926 sind Knollen aus den silurischen Schichten von Canada erwähnt, welche viel phosphors. Kalk enthalten. Da W. E. Logan und T. S. Hunt (1) fanden, dafs manche von diesen Massen Fragmente von Lingula enthalten, so untersuchten sie eine Anzahl fossiler Arten derselben und fanden, dafs sie hauptsächlich aus phosphors. Kalk bestehen. Sie verglichen damit die lebende Lingula ovalis Reeve von den Sandwich-Inseln und fanden auch in dieser viel phosphors. Kalk (vgl. S. 711). Auch eine fossile Orbicula und die lebende Orbicula lamellosa von Çallao, sowie fossile Conularia-Arten hatten dieselbe Zusammensetzung. Andere zur Vergleichung untersuchte Brachyopoden der Gattungen Atrypa, Leptaena, Orthis, Chonetes, nebst Jsotelus gigas und eine Cythere bestanden nur aus kohlens. Kalk und einem solchen Antheil an phosphors. Kalk, wie sich in Kalkschalen findet.

Mergelconcretionen. E. F. Glocker (2) hat den bekannten Imatrasteinen ähnliche Concretionen aus einem Mergellager in dem Waldgebiete Sucha Lauka, ½ Stunde von Olamučzan unweit Blansko in Mähren beschrieben. Sie haben ein spec. Gew. von 2,6, sind mergelige und nur an manchen krystallinischen Stellen ziemlich rein kalkige Gebilde, welche meistens höchst feine, mit dem blofsen Auge oft nicht erkennbare Sandtheilchen, so wie hin und wieder höchst zarte weifse glänzende Glimmerschüppchen enthalten. Ihre chemische Zusammensetzung

(1) Sill. Am. J. [2] XVII, 235; Pharm. Centr. 1854, 487. — (2) Nov. Act. Acad. Caes. Leopold-Carol. XXIV, 725.

ist nach Duflos, nach Abschwemmung des 5 pC. betragenden Sandes: 72,0 pC. kohlens. Kalk, 20,0 Thon, 8,0 Eisenoxydhydrat. Sie bestehen also aus einem an kohlens. Kalke sehr reichen Mergel, und der erstere ist zuweilen als Kalkspath in feinblättriger glänzender, oder in excentrisch strahliger Structur abgesondert. Mergelconcretionen.

Coulvier-Gravier (1) giebt einen Katalog der vom Jahr 1841 bis 1853 beobachteten Feuerkugeln (*bolides*). Wir verweisen auf die Abhandlung selbst und den darin gegebenen Unterschied derselben von Meteorolithen. Meteorsteine.

R. P. Greg (2) hat einen vollständigen, bis zu Ende des Jahres 1854 reichenden Katalog der Aërolithen aufgestellt, und dieselben in ihren geographischen, statistischen und kosmischen Beziehungen betrachtet. Die verschiedenen von ihm mitgetheilten Tabellen betreffen: *1*) Die geographische Vertheilung, *2*) die Zahl der Meteorsteinfälle nach den Breitegraden auf der nördlichen Hemisphäre, *3*) das Verhältnifs, in welchem die Meteorsteinfälle für verschiedene Länder statthaben könnten, vom Jahr 1790 anfangend und von Frankreich als Einheit ausgehend, mit Rücksicht auf die relative Ausdehnung und die Bevölkerung eines jeden Landes, *4*) Ordnung der Meteorsteinfälle nach Monaten, vom Jahr 1500 bis 1854, *5*) Feuermeteore überhaupt nach Monaten geordnet, *6*) Tage eines jeden Monats, an welchen Meteoriten zur Erde gefallen sind, *7*) Epochen und Jahresperioden, in welchen Meteorsteinfälle am wahrscheinlichsten statt haben. Greg zieht folgende Schlüsse aus seinen Untersuchungen, auf deren Discussion wir hier nicht näher eingehen können. 1) Der Fall von Meteormassen auf die Oberfläche der Erde ist gleichförmig, d. h. es ist kein bestimmter Ort bevorzugt. 2) Ihr Ursprung ist nicht innerhalb der Grenzen der Erdatmosphäre. 3) Sie sind wahrscheinlich verschieden von gewöhnlichen Feuermeteoren, sowohl in Beziehung auf ihre physikalischen Eigenschaften,

(1) Ann. ch. phys. [3] XL, 59. — (2) Phil. Mag. [4] VIII, 329. 449; Instit. 1854, 398.

Meteorsteine. wie in Beziehung auf ihre Bahn, und sie können auch Periodicität zeigen. 4) Die Periode ihres seltensten Vorkommens findet statt, wenn die Erde auf der Seite des Wintersolstitiums im Perihelion ist, während sie auf der anderen Seite am häufigsten vorkommen, wenn die Erde im Aphelion ist und die mittlere Masse der Asteroïden in ihrem Perihelion. 5) Man kann die Meteoriten als zur Gruppe der Planetoïden oder Asteroïden gehörig und an der eigenthümlichen Natur und den Verhältnissen der planetarischen Körper theilnehmend betrachten.

F. Prestel (1) macht darauf aufmerksam, dafs keineswegs das Meteoreisen allein die Widmanstätten'schen Figuren zeige, indem er dieselben ebenfalls bei einem Stücke Eisen von einem Eisenstabe, welcher früher dem Roste in dem Feuerungsraume eines Dampfschiffes angehörte, nachwies. Da hier die krystallinische Structur Folge der lange anhaltenden hohen Temperatur ist, so zieht er die Ansicht, dafs sich die Meteoriten erst in der Nähe der Oberfläche unseres Dunstkreises entzünden, in Zweifel, und glaubt, dafs auch sie längere Zeit in einer hohen Temperatur waren.

Ein Meteorsteinfall wurde bei Linum in der Gegend von Fehrbellin in Preufsen am 5. Sept. 1854 beobachtet. Der Stein ist in das mineralogische Museum von Berlin gekommen. Er hat nach G. Rose (2) die Gestalt einer an Kanten und Ecken ganz abgerundeten unregelmäfsigen schiefen dreiseitigen Pyramide, die an jeder Kante der Basis 4 Zoll Preufs. lang und $3\frac{1}{2}$ Zoll hoch ist. Das Gewicht desselben beträgt 3 Pfund $21\frac{3}{4}$ Loth. Aeufserlich mit einer schwarzen matten und etwas rauhen Rinde bedeckt, gehört der Stein zu der gewöhnlichen Art der Meteorsteine, und ist namentlich dem kurz vorher gefallenen Meteorsteine von Gütersloh oder dem von Mauerkirchen (gefallen 1684) sehr

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst., V. Jahrg., Nr. IV, 866. — (2) Berl. Acad. Ber. 1854, 525; J. pr. Chem. LXIII, 356; Pogg. Ann. XCIV, 169; Pharm. Centr. 1854, 923; Instit. 1855, 206.

ähnlich. Er besteht wie diese aus einer graulichweifsen feinkörnigen Grundmasse, worin gediegenes Eisen in kleinen Körnern eingemengt ist. Meteorsteine.

G. Rose (1) erklärt die von Karsten beschriebenen (2) und von demselben als Meteoriten betrachteten Steine von Wolfsmühle bei Thorn für Eisenschlacken, wie sie bei Luppenfeuern oder Stücköfen erhalten werden, die in alter Zeit üblich waren.

Forchhammer (3) beschreibt ein von Dr. Rinck von Niakornak in Grönland (ungefähr unter 69°25′ N. Br.) mitgebrachtes Meteoreisen. Dasselbe wog 21 Pfund, hatte ein spec. Gew. von 7,073 bei 15° C., war so hart, dafs man es kaum mit dem Stahle ritzen konnte, und es sich weder feilen, noch sägen, noch schmieden liefs. Auf frischem Bruch war das Eisen grau, von körniger Structur und die Körner selbst waren blättrig; geschliffen und polirt glich es dem Stahl. Geätzt zeigte es die Widmanstätten'schen Figuren. Bei der Auflösung in Säure wurde die die Körner verbindende Masse leichter aufgelöst, als die Körner selbst, welche ein grobes schwarzes Pulver bildeten. Zuletzt lösten sich indessen beide und in der Flüssigkeit schwebte Kohle; eine graue poröse Masse, die sich weifs brannte und ein Paar Procent des ganzen Meteoreisens ausmachte, blieb zurück. Die Analyse der gesammten Meteoreisenmasse gab folgendes Resultat :

Eisen	Nickel	Kobalt	Kupfer	Schwefel	Phosphor	Kohle	Kiesel	Summe
93	1,56	0,25	0,45	0,67	0,18	1,69	0,38	98,57

Aufser diesen Substanzen fanden sich darin noch Metalle der Thonerde-Reihe, Zirkonerde-Reihe und Yttererde-Reihe,

(1) Berl. Acad. Ber. 1854, 527. — (2) Jahresber. f. 1853, 931. — (3) Aus Oeversigt over det Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forhandl. 1854, Nr. 1 in Pogg. Ann. XCIII, 155; im Ausz. Sill. Am. J. (2) XIX, 430.

Meteorsteine. von denen die beiden letzteren den gröfsten Theil der grauen, bei Auflösung in schwacher Salzsäure zurückbleibenden Masse bildeten.

Die erwähnten schwerer löslichen krystallinischen Körner sind kein Phosphor - Nickeleisen (Schreibersit); ihre wesentlichen Bestandtheile sind Eisen und Kohle; Schwefel und Phosphor finden sich darin nur in fast verschwindender Menge; doch ist es nicht möglich, die Substanz rein auszuscheiden. Sie hat ein spec. Gew. von 7,172 und Forchhammer vermuthet, dafs es ein Kohlenstoffeisen von der Formel Fe_2C sei. Dieses Meteoreisen gehört also zu der seltenen Abtheilung des Meteoreisens, welche man Meteorgufseisen nennen könnte. Das von Parry aus dem nördlichen Grönland mitgebrachte Eisen, so wie ein von Forchhammer aus dem südlichen Grönland erhaltenes ist dagegen Meteor-Schmiedeisen.

Ein Meteorstein, der am 27. December 1854 in Schie, Filial zu Krogstads Kirchspiel in Akershuss Amt, in Norwegen, fiel, wurde von H. S. Ditten (1) im Laboratorium in Christiania untersucht. Der Stein hat die Gröfse eines kleinen Kinderkopfs und wiegt 850 Grm. Aeufserlich ist er mit einer braunschwarzen, etwas glasartigen Rinde von 1 Millimeter Dicke überzogen. Die innere Masse ist grauweifs und von körniger Textur, mit einzelnen rostfarbenen Adern durchzogen, und überall zeigen sich kleine metallglänzende Körner eingesprengt, die an der Luft anlaufen. Das spec. Gew. betrug 3,539. Der Magnet zog aus der feingepulverten und geschlämmten Masse hauptsächlich Nickeleisen, mit wenig mechanisch anhängenden Silicaten und Einfach-Schwefeleisen aus. Der magnetische Theil des Steins bestand in Procenten aus 84,20 Eisen, 14,42 Nickel, 0,49 Einfach-Schwefeleisen, Silicaten nebst Spuren von Kobalt, Mangan, Kupfer und Zinn. Der durch Salzsäure zersetzbare Theil be-

(1) Das chemische Laboratorium der Univ. Christiania, 1854, S. 82; J. pr. Chem. LXIV, 121.

stand aus 37,80 Kieselerde, 31,68 Magnesia, 3,08 Kalkerde, 27,44 Eisenoxydul; der durch Salzsäure nicht zersetzbare Theil aus 57,10 Kieselerde, 19,46 Magnesia, 1,47 Kalkerde, 5,62 Thonerde, 14,72 Eisenoxyd, nebst Spuren von Chromeisen und Zinn. Die Abwesenheit von Kohlenstoff, Phosphor, Arsen und Zweifach-Schwefeleisen in dem Meteorstein wurde durch qualitative Versuche erwiesen. — Das durch Salzsäure zersetzbare Silicat läfst sich durch die Formel 3 RO, SiO_3 ausdrücken, und somit als Olivin erkennen, während das nicht zersetzbare, welches sich frei von Eisenoxydul zeigte, nach der Formel 2 R_2O_3 . 7 RO . 8 SiO_3 zusammengesetzt angenommen werden kann. Meteorsteine.

Die Quantität der einzelnen Gemengtheile war folgende :

Nickeleisen	Schwefeleisen	Magnesia-Eisenoxydul-silicat	Magnesia-Eisen- und Thonerdesilicat	Chromeisenstein und Zinnstein
8,22	4,32	49,00	38,20	0,26

F. A. Genth (1) analysirte ein Meteoreisen von Neu-Mexico. Es hatte ein spec. Gewicht von 8,130 bei 18° C. Die Auflösung in verdünnter Salpetersäure enthielt 95,92 pC. Eisen, 3,57 pC. Nickel und Kobalt, und es blieben 0,57 pC. eines stahlgrauen Pulvers in mikroscopischen Krystallen, dessen Zusammensetzung in Procenten bestand aus : 55,07 Eisen, 28,78 Nickel und 16,15 Titan? Ein besonderer Versuch mit concentrirter Salpetersäure, in welcher sich das Eisen langsam auflöst, ergab als Resultat : 96,17 pC. Eisen, 3,07 pC. Nickel und 0,42 pC. Kobalt = 99,66.

Im Tuczon in Sonora finden sich zwei grofse Massen von Meteoreisen (2), die als Ambose gebraucht werden. Sie waren von dem Santa Rita Berge, ungefähr 25 bis 30

(1) Sill. Am. J. [2] XVII, 239; Pharm. Centr. 1854, 446; Phil. Mag. [4] VII, 378; J. pr. Chem. LXII, 188. — (2) Proceedings of the American Association for the Advancement of Science, 6. Meeting, 188. Die beiden Massen sind abgebildet in Bartlett's Personal Narrative 1854, II, 298.

Meteorsteine. engl. Meilen südlich von Tuczon gebracht worden. Das eine Stück wiegt ungefähr 1200, das andere 1000 Pfd. Ein drittes Stück ist viel kleiner. Ch. U. Shepard (1) hatte Gelegenheit, ein Stück dieses Eisens zu untersuchen. Es zeichnet sich durch die Gegenwart eines weifsen erdigen Minerals aus, welches bei der Auflösung in Salpetersalzsäure zurückbleibt, und welches Shepard für den von ihm bestimmten Chladnit (2) hält. Dadurch würde sich eine zweite Art meteorischen Eisens neben dem olivinhaltigen ergeben, nämlich chladnitisches Eisen. Sein spec. Gew. ist = 6,66 und eine Probe ergab die Gegenwart von Nickel in namhafter Menge.

R. A. Philippi (3) giebt nach eigner Anschauung interessante Mittheilungen über das Vorkommen des bereits (4) von uns erwähnten Meteoreisens in der Wüste Atacama. Dasselbe findet sich eine Legua vom Wasserplatz Imilac, im Mittelpunkte der Wüste. Imilac ist in gerader Linie etwa 35 Leguas von der Küste, 40 Leguas von Oolija und 35 Leguas von Atacama entfernt. Gröfsere Stücke von 120 bis 150 Pfund Schwere waren schon früher entfernt worden, Philippi selbst sammelte aber noch 673 Stück, welche 3 Pfund weniger drei Drachmen wiegen. Seine beiden Reisegefährten sammelten wohl die doppelte Anzahl, und Philippi schätzt die Zahl der Stücke, welche jene Localität überhaupt darbot, mit Einschlufs dessen, was seiner Nachforschung entging, auf mehr als 3000, wobei das, was in früheren Jahren von dort weggenommen wurde, nicht in Anschlag gebracht wird. Das Eisen hat die Form von Blechen und kommt mit Olivin vor.

Ch. U. Shepard (5) hat mehrere Meteoreisen untersucht.

(1) Sill. Am. J. [2] XVIII, 369; J. pr. Chem. LXIV, 118. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1313. 1316; f. 1850, 826; f. 1851, 882. — (3) Jahrb. Min. 1855, 1. — (4) Jahresber. f. 1852, 993. — (5) Sill. Am. J. [2] XVII, 325; J. pr. Chem. LXII, 345.

1. Ein Eisen, welches im April 1853, ungefähr zehn engl. Meilen westlich von Tazewell, in Claiborne County, Tennessee, beim Pflügen gefunden wurde und ursprünglich etwa 60 Pfund wog. Es ist sehr krystallinisch, von hackigem Bruch, und hat ein spec. Gew. von 7,30. Neben den Widmanstätten'schen Figuren zeigt es unregelmäfsige Adern von $\frac{1}{16}$ Zoll Dicke und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll Länge von einem glänzenden weifsen Metall, die eben so wenig, wie die durch die krystallinische Structur gebildeten Linien, durch Säuren angegriffen werden, und aus Partschit bestehen. Aufserdem finden sich noch gröfsere Adern von Magnetkies. Bei der Auflösung von 26,5 Grm. blieben 1,16 Grm. unlösliche, glänzende, krystallinische, stahlgraue, biegsame, stark magnetische Schuppen zurück, Schreibersit von Patera. Sie sind in heifser Salpetersäure auflöslich, wobei der Partschit unaufgelöst bleibt, der aber seinerseits sich in heifser Salpetersalzsäure löst. Mit Ausschlufs des Schreibersits und Partschits enthält das Eisen 12,10 bis 13,05 pC. Nickel, aufserdem Kupfer und Chromsäure. Lawrence Smith (1), der sich mit einer näheren Untersuchung dieses Meteoreisens beschäftigt, fand darin in einer Spalte Eisenchlorür in fester Form. Meteorsteine.

2. Meteoreisen, 1 Drachme schwer, von Haywood County, North-Carolina.

Es ist von Adern von Magneteisen durchzogen und seine polirte und geätzte Fläche gleicht der des Eisens von Braunau. Sein spec. Gew. ist = 7,419, und es enthielt Phosphor, Nickel und Chrom. Die geringe Menge verhinderte nähere Untersuchung.

3. Meteoreisen von Union County, Georgia. Das gefundene Stück wog ursprünglich 15 Pfund. Es hat eine eigenthümliche concretionäre, dem Colophonit ähnliche Structur, und ist von cylindrischen oder mandelförmigen Massen von Eisenkies durchsetzt, von denen einige über einen Zoll

(1) Sill. Am. J. [2] XVII, 181; J. pr. Chem. LXI, 255.

Meteorsteine. lang und ⅛ Zoll im Durchmesser sind. Polirt besitzt es eine mehr silberweiſse Farbe, als irgend ein anderes meteorisches Eisen, hat aber keine Widmanstätten'schen Figuren, sondern nur maschenähnliche Zeichnungen. Das spec. Gew. ist 7,07, ein schwefelkiesfreies Stück enthielt 3,32 pC. Nickel. Auſserdem ist es reich an Chrom, und enthält Spuren von Phosphor, Kobalt, Magnesium und Calcium.

4. Meteoreisen? von Long Creek, Jefferson County, Tennessee. Die Masse, ursprünglich 2¼ Pfund schwer, auſser welcher noch ein anderes kleineres Stück gefunden wurde, zeichnet sich dadurch aus, daſs sie überall von einer fast gleichförmigen, $\frac{1}{20}$ Zoll dicken Lage von traubenförmigem Eisenglanz bedeckt ist, der eine concentrisch-blätterige Structur hat, und der auſserdem noch in kleinen unregelmäſsigen Adern, ¼ Zoll oder mehr in die Masse eindringt. Die frische Bruchfläche ist körnig und gleicht manchen feinkörnigen schwärzlichen Chloriten, oder einigen Arten des Graphits.

Hier und da zeigen sich durch die ganze Masse runde Kugeln Metall von $\frac{1}{16}$ bis ⅛ Zoll im Durchmesser, welche äuſserlich ganz glatt sind, die aber sonst in ihrer Beschaffenheit von der der Masse überhaupt nicht abweichen. Das spec. Gew. ist 7,43; Säuren zeigen keine krystallinische Structur. Bei der Auflösung in Salzsäure trennt sich ein graphitähnliches Mineral in kleinen, glänzend schwarzen Schuppen, die ein spec. Gew. von 3,30 hatten und bei der Verpuffung mit Salpeter Spuren von Titansäure und Kieselsäure gaben. Heiſse Salpetersäure wirkte mehr auf diese Substanz ein, und sie hatte dann nur ein spec. Gew. von 2,20. Abgesehen von der Kruste von Eisenglanz, war die Zusammensetzung der Masse :

Fe	C	Cr Mo Sn	Si Ti P S
95,575	3,30	1,125	Spuren.

J. E. Willet (1) beschreibt ein Meteoreisen, welches in Putnam County, Georgia, gefunden wurde. Es war ursprünglich 72 Pfund schwer, und ist dem Eisen von Texas in seiner krystallinischen Structur sehr ähnlich. Shepard bestimmte sein spec. Gew. zu 7,69, und fand es bestehend aus : 89,52 pC. Eisen, 8,82 pC. Nickel mit Spuren von Kobalt, 1,66 pC. Zinn, Phosphor, Schwefel, Magnesium und Calcium. Meteorsteine.

E. Uricoechea (2) untersuchte das bereits seit längerer Zeit bekannte Meteoreisen von Toluca in Mexico. Bei der Auflösung in Salzsäure bleiben 4,11 pC. schwarzer unlöslicher Rückstand. Der letztere besteht *1.* aus metallglänzenden krystallinischen Theilchen, die vom Magnet gezogen wurden und Phosphor-Nickeleisen waren (sie machten die gröfste Menge aus), *2.* aus Körnern von einem milchweifsen, *3.* aus Körnern von einem wasserhellen, stark glasglänzenden, *4.* aus Körnern von einem braungelben, olivinähnlichen, *5.* aus einem einzelnen Korn von einem rubinrothen Mineral (3), und *6.* aus einem durchsichtigen himmelblauen Mineral, das krystallisirt zu sein schien und wie der Zirkon vom Vesuv aussah. Bei der Behandlung mit Königswasser ergab sich, dafs die 4,11 pC. Rückstand aus 2,99 Phosphor-Nickeleisen und 1,11 unlöslichen Mineralien bestanden.

Die Zusammensetzung des ganzen Eisens war : 90,40 Eisen, 5,02 Nickel, 0,04 Kobalt, 2,99 Phosphor-Nickeleisen, 0,16 Phosphor, 1,11 Mineralien, Spuren von Kupfer, Zinn, Mangan, Schwefel, Summe 99,72.

Uricoechea (4) untersuchte auch das von Partsch 1831 angeführte und von Wehrle analysirte Meteoreisen vom Cap der guten Hoffnung. Es standen ihm nur Feilspäne

(1) Sill. Am. J. [2] XVII, 381; J. pr. Chem. LXII, 348. — (2) Ann. Ch. Pharm. XCI, 249; Pharm. Centr. 1854, 816; J. pr. Chem. LXIII, 317. — (3) Auch von Wöhler bei dem Eisen von Rasgatà bemerkt; vgl. Jahresber. f. 1852, 989. — (4) Ann. Ch. Pharm. XCI, 249; Pharm. Centr. 1854, 816; J. pr. Chem. LXIII, 318.

Meteorsteine. zu Gebot, welche 0,95 pC. in Salzsäure unlöslichen Rückstand hinterliefsen, der aus farblosen und braungelben Körnchen bestand. Die Zusammensetzung war folgende: 81,20 pC. Eisen, 15,09 Nickel, 2,56 Kobalt, 0,09 Phosphor, 0,95 unlöslicher Rückstand, Spuren von Kupfer, Zinn, Schwefel, Summe 99,89.



Zusätze und Berichtigungen.

Seite 8, Zeile 3 von unten lies Instit. 1854 *statt* Instit. 1853.

Seite 33, Zeile 18 von unten lies Thomsen *statt* Thomson.

Zu Seite 326. Hinsichtlich der dem Chlorlanthan und Chlordidym beigelegten Krystallformen bemerkt Marignac (Arch. ph. nat. XXIX, 163), dafs dieselben sich nicht auf diese Verbindungen beziehen können, sondern wahrscheinlich die der schwefels. Salze sind.

Seite 391, Zeile 8 von oben lies oxals. *statt* weins.

Seite 502, Zeile 18 von oben lies Methylconiin *statt* Methylnicotin.



Autorenregister.



Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Schmelzp.	bedeutet	Schmelzpunkt.
Ausd.	„	Ausdehnung durch die Wärme.	Siedep.	„	Siedepunkt.
Best.	„	Bestimmung.	sp. G.	„	specifisches Gewicht.
Bild.	„	Bildung.	sp. W.	„	specifische Wärme.
Const.	„	Constitution.	Unters.	„	Untersuchung.
Darst.	„	Darstellung.	Untersch.	„	Unterscheidung.
Einw.	„	Einwirkung.	Verb.	„	Verbindung.
Erk.	„	Erkennung.	Verh.	„	Verhalten.
Krystallf.	„	Krystallform.	Vork.	„	Vorkommen.
lat. Dampfw.	„	lat. Dampfwärme.	Zers.	„	Zersetzung.
lat. Schmelzw.	„	latente Schmelzwärme.	Zus.	„	Zusammensetzung.
Lösl.	„	Löslichkeit.			

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgezählt. Die aufgezählten Salze stehen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.



